

Numerické modelování elektronických struktur

Numerical modelling of electronic structures

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Martin Mrovec

Studijní program:

N2647 Informační a komunikační technologie

Studijní obor:

1103T031 Výpočetní matematika

Téma:

Numerické modelování elektronických struktur
Numerical modelling of electronic structures

Zásady pro vypracování:

Objevení zákonů, jimiž se řídí mikrosvět, patří mezi nevýznamnější vědecké výsledky v historii lidstva. Jejich praktické využití předpokládá numerické řešení příslušných rovnic a optimalizačních úloh. Numerické modelování elektronických struktur patří k časově nejnáročnějším úlohám řešeným ve světových superpočítačových centrech.

Cílem práce je seznámit se aktivně s numerickými problémy vznikajícími při modelování elektronických struktur, vytipovat modelové matematické problémy, zformulovat je, seznámit se s metodami jejich řešení, a porovnat jejich efektivnost na vybraných problémech. Diplomant by měl postupovat podle následující osnovy:

1. Seznámit se s aparátem kvantového popisu hmoty.
2. Seznámit se se Schrodingerovou rovnicí a metodami její aproximace.
3. Prostudovat vhodné metody řešení problému vlastních čísel a optimalizačních úloh.
4. Popsat charakteristiky různých aproximací Schrodingerovy rovnice.
5. Vyřešit vybrané modelové úlohy.

Práce navazuje na současný výzkum na VŠB-TU Ostrava v materiálovém inženýrství a výpočetní chemii.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. L. Skála, Úvod do kvantové mechaniky.
2. Y. Saad, J. R. Chelikowsky, S. M. Schonz, Numerical methods for electronic structure calculations of materials, SIAM Review 52, 1, str. 3-54
3. Y. Saad, Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems - 2nd Edition, SIAM, Philadelphia 2011.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

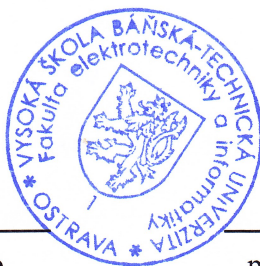
Vedoucí diplomové práce: **prof. RNDr. Zdeněk Dostál, DSc.**

Datum zadání: 01.09.2014

Datum odevzdání: 07.05.2015




doc. RNDr. Jiří Bouchala, Ph.D.
vedoucí katedry



prof. RNDr. Václav Snášel, CSc.
děkan fakulty

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně. Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

V Ostravě 7. května 2015



.....

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. RNDr. Zdeňku Dostálovi, DSc., za vedení této práce, četné konzultace a za poskytnutí dobrých rad a připomínek k jejímu zpracování. Další dík patří mé rodině, která mi k sepsání práce poskytla zázemí, klid a pohodu.

Abstrakt

Diplomová práce se zaměřuje na metody modelování elektronických struktur. Uvedeny jsou základní pojmy kvantové mechaniky, z nichž některé jsou demonstrovány na modelových příkladech. Dále jsou zde charakterizovány různé aproximace nečasové Schrödingerovy rovnice pro vícečásticové systémy včetně vybraných numerických metod, které se k jejímu řešení používají. Významnou součástí práce je i implementace vybraných aproximací v Matlabu, na kterou navazují numerické experimenty s jednoduchými reálnými částicovými systémy, konkrétně s atomem helia a molekulami vodíku, kyslíku a vody. Některé experimenty zahrnují srovnání výsledků s naměřenými hodnotami modelovaných veličin a je řešena i jejich numerická stabilita.

Klíčová slova: Schrödingerova rovnice, energie základního stavu, vlnová funkce, orbital, potenciál, elektronické struktury

Abstract

The thesis aims at methods of modelling of electronic structures. There are shown main concepts of the quantum mechanics and some of them are demonstrated on examples. Further, there are characterised various approximations of the time-independent Schrödinger equation, which describes multi particle systems, and selected numerical methods, that are usually used to solve it. Significant part of the thesis consists of the implementation of chosen approximations in the Matlab, which is followed by numerical experiments with real simple particle systems (helium atom, hydrogen, oxygen and water molecule). Some of the experiments include a comparison between results and measured values of modelled quantities and it's dealt with numerical stability.

Keywords: Schrödinger equation, ground state energy, wave function, orbital, potential, electronic structures

Seznam použitých zkratek a symbolů

\mathbf{A}^{-1}	– inverzní matice
\mathbf{A}^H	– hermitovsky sdružená matice
\mathbf{A}^T	– transponovaná matice
$\langle \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N \rangle$	– lineární obal vektorů \mathbf{v}_1 až \mathbf{v}_N
\mathbb{C}	– množina komplexních čísel
\mathbb{N}	– množina přirozených čísel
\mathbb{R}	– množina reálných čísel
$H_0^1(0, a)$	– Sobolevův prostor $W_0^{1,2}$ na intervalu $(0, a)$
$\mathcal{K}_m(\mathbf{A}, \mathbf{v}_0)$	– Krylovův podprostor dimenze m daný maticí \mathbf{A} a vektorem \mathbf{v}_0
$\Psi(\mathbf{r}, t)$	– časově závislá vlnová funkce
$\rho(\mathbf{r}, t)$	– elektronová hustota náboje
$\varphi(t)$	– časová část vlnové funkce
$\psi(\mathbf{r})$	– časově nezávislá vlnová funkce
∇	– gradient
Δ	– laplacián (součet druhých derivací podle prostorových proměnných)
\hat{H}	– hamiltonián
\hat{T}	– operátor kinetické energie
\hat{x}	– operátor polohy
\hat{p}	– operátor hybnosti
$\frac{d}{dx}$	– operátor derivace podle x
$\frac{\partial}{\partial x}$	– operátor parciální derivace podle x
$\frac{\delta}{\delta f}$	– operátor funkcionální derivace podle funkce f
$[\hat{A}, \hat{B}]$	– komutátor operátorů \hat{A} a \hat{B}
$\langle \psi \phi \rangle$	– skalární součin funkce ψ a ϕ
$\langle \psi \hat{H} \phi \rangle$	– skalární součin funkce ψ a $\hat{H}\phi$
E_H	– jednotka energie - Hartree $E_H \approx 4,360 \cdot 10^{-18}$ J
a_0	– Bohrov poloměr $a_0 \approx 0,529 \cdot 10^{-10}$ m
e	– elementární elektrický náboj $e \approx 1,602 \cdot 10^{-19}$ C
\hbar	– redukovaná Planckova konstanta $\hbar \approx 1,055 \cdot 10^{-34}$ J · s
m_e	– hmotnost elektronu $m_e \approx 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg

ε_0	– permitivita vakua $\varepsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
DFT	– teorie funkcionálu hustoty (<i>Density Functional Theory</i>)
GGA	– zobecněná gradientová aproximace (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
LDA	– aproximace lokální hustoty (<i>Local Density Approximation</i>)
LSDA	– aproximace lokální spinové hustoty (<i>Local Spin Density Approximation</i>)
SCF	– iterace selfkonzistentního pole (<i>Self-Consistent Field iteration</i>)
UEG	– homogenní elektronový plyn (<i>Uniform Electron Gas</i>)

Obsah

1	Úvod	6
2	Kvantová mechanika	7
2.1	Vlnová funkce	7
2.2	Hamiltonián	8
2.3	Měření v kvantové mechanice a kvantování	9
2.4	Schrödingerova rovnice	10
2.5	Atomové jednotky	11
2.6	Orbitaly	12
3	Simulace jednočásticových systémů	13
3.1	Jednorozměrná potenciálová jáma	13
3.2	Trojrozměrná potenciálová jáma	23
4	Numerické metody	30
4.1	Metoda konečných diferencí vyšších řádů	30
4.2	Úprava oblasti pro numerické řešení	32
4.3	Výpočet vlastních čísel a vlastních vektorů	33
5	Vícečásticové elektronické struktury	39
5.1	Bornova-Oppenheimerova aproximace	39
5.2	Hartreeho aproximace	41
5.3	Hartreeho-Fockova aproximace	44
5.4	DFT - Teorie funkcionálu hustoty	49
6	Implementace	54
6.1	Zvolené metody	54
6.2	Výsledky výpočtů	56
7	Závěr	71
8	Reference	72
	Přílohy	73
A	Odvození koeficientů metody konečných diferencí vyšších řádů	74
B	Zdrojové kódy	76
C	Vlnové funkce 3D potenciálové jámy	79
D	Orbitaly atomu vodíků	82

E	Elektronové hustoty a orbitaly Hartreeho aproximace a DFT	84
E.1	Atom helia	84
E.2	Molekula vodíku	85
E.3	Molekula kyslíku	86
E.4	Molekula vody	86

Seznam tabulek

1	Závislost přesnosti výpočtu energetických hladin na diskretizaci	20
2	Energetické hladiny 3D potenciálové jámy	25
3	Závislost přesnosti výpočtu energetických hladin na diskretizaci ve 3D . .	26
4	Koeficienty konečných diferencí pro aproximaci druhé derivace	31
5	Konstanty Ceperleyho-Alderovy aproximace	52
6	Srovnání konvergence energie u Hartreeho metody a DFT při výpočtu elektronové energie atomu helia	59
7	Srovnání konvergence energie u Hartreeho metody a DFT při výpočtu elektronové energie molekuly vodíku	63
8	Hodnota vypočtené energie v závislosti na použité aproximaci V_c	66

Seznam obrázků

1	Závislost přesnosti výpočtu energetických hladin na diskretizaci	20
2	Aproximace vlnové funkce první energetické hladiny při použití 5 bázo- vých funkcí	21
3	Aproximace vlnové funkce první energetické hladiny při použití 20 bázo- vých funkcí	22
4	Aproximace vlnové funkce čtvrté energetické hladiny při použití 5 bázo- vých funkcí	22
5	Aproximace vlnové funkce čtvrté energetické hladiny při použití 20 bázo- vých funkcí	23
6	Závislost přesnosti výpočtu energetických hladin na diskretizaci ve 3D . .	27
7	Vlnová funkce první energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 1, 1	28
8	Vlnová funkce čtvrté energetické hladiny s kvantovými čísly 2, 2, 2	28
9	Atom helia	57
10	Hartreeho aproximace elektronové hustoty atomu helia	58
11	DFT aproximace elektronové hustoty atomu helia	58
12	Srovnání konvergence energie u Hartreeho metody a DFT při výpočtu elektronové energie atomu helia	59
13	Absolutní hodnota rozdílu hustot v horizontálním řezu	60
14	Molekula vodíku	61
15	Hartreeho aproximace elektronové hustoty molekuly vodíku	62
16	DFT aproximace elektronové hustoty molekuly vodíku	62
17	Srovnání konvergence energie u Hartreeho metody a DFT při výpočtu elektronové energie molekuly vodíku	63
18	Absolutní hodnota rozdílu hustot v horizontálním řezu	64
19	Molekula kyslíku	64
20	Hartreeho aproximace elektronové hustoty molekuly kyslíku	65
21	Graf konvergence energie základního stavu molekuly kyslíku	66
22	Molekula vody	67
23	Hartreeho aproximace elektronové hustoty molekuly vody	68
24	Konvergence energie základního stavu molekuly vody při $\alpha \in (0; 0,5)$. .	69
25	Konvergence energie základního stavu molekuly vody při $\alpha \in (0,5; 1)$. .	69
26	Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 1, 1 a 1, 1, 2 . . .	79
27	Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 2, 1 a 2, 1, 1 . . .	79
28	Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 2, 2 a 2, 2, 1 . . .	80
29	Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 2, 1, 2 a 1, 1, 3 . . .	80
30	Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 3, 1 a 3, 1, 1 . . .	81
31	Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 2, 2, 2 a 3, 2, 1 . . .	81
32	Orbitaly atomu vodíku	82
33	Orbitaly atomu vodíku	82
34	Orbitaly atomu vodíku	83
35	Elektronová hustota atomu helia vypočtená pomocí DFT	84
36	Elektronová hustota atomu helia vypočtená pomocí Hartreeho aproximace	84

37	Elektronová hustota molekuly vodíku vypočtená pomocí DFT	85
38	Elektronová hustota molekuly vodíku vypočtená pomocí Hartreeho aproximace	85
39	Elektronová hustota molekuly kyslíku vypočtená pomocí DFT	86
40	Elektronová hustota molekuly vody vypočtená pomocí DFT	86

1 Úvod

Výpočty spojené s modelováním elektronických struktur jsou vzhledem ke své náročnosti významnou součástí výpočetního času superpočítačových center. Důležité teoretické fyzikální poznatky byly učiněny již v první polovině dvacátého století (kupříkladu Hartreeho-Fockova aproximace). V druhé polovině dvacátého století byla například zavedena teorie funkcionálu hustoty. Nedostatek výpočetních prostředků však odsunul skutečný rozmach tohoto vědního oboru až do posledních několika desetiletí. V současné době dochází ke zdokonalování převážně na úrovni numerických metod a výpočetního výkonu počítačů. Nicméně u teorie funkcionálu hustoty i nadále vznikají z pohledu fyzikálního nová vylepšení (jsou vytvářeny přenější aproximace některých potenciálů, apod).

Elektronické struktury jsou popisovány časovou a nečasovou Schrödingerovou rovnicí, tj. parciálními diferenciálními rovnicemi druhého řádu. Vlnové funkce, které řeší tyto rovnice, jsou $3N + 3M$ proměnných, kde N je počet elektronů a M počet nukleonů popisovaného systému. Pro přesnější popis systému se u každého elektronu navíc ke třem prostorovým souřadnicím uvažuje ještě jedna - spin. Vezmeme-li v úvahu, že i relativně malé systémy mohou být tvořeny desítkami elektronů, stávají se tyto rovnice numericky v podstatě neřešitelné. Na řadu pak přicházejí různé aproximace, které kupříkladu neuvažují pozice nukleonů jako proměnné nebo jdou ještě dále a původně $3N$ dimenzionální problém převádí na N třídimezionálních. Hlavním cílem práce je tyto aproximace charakterizovat, vybrané implementovat a otestovat na příkladech.

Práce je rozdělena do několika kapitol, kde se od základních pojmů a jednoduchých příkladů postupně přechází až k numerické realizaci úloh popisujících reálné částicové systémy. V první kapitole se seznámíme s důležitými pojmy a principy kvantové mechaniky, které budou v dalších částech práce používány. V kvantové fyzice je zvykem používat určité značení např. pro skalární součiny. Ačkoliv se v matematice používá notace mírně odlišná, bude se práce pro konzistentnost s příbuznými publikacemi snažit držet co nejvíce fyzikálního značení. Ve druhé kapitole se podíváme na řešení jednoduché úlohy se Schrödingerovou rovnicí, jednočásticový systém zvaný potenciálová jáma. Zde si porovnáme analytické a numerické řešení v jedné a ve třech dimenzích. Cílem kapitoly je demonstrovat vybrané jevy a pojmy z kapitoly první. Třetí kapitola se bude ve stručnosti věnovat numerickým metodám, kterých lze při modelování elektronických struktur využít. Není však cílem zabírat se detaily jako je rychlost konvergence nebo odhady chyb, jedná se spíše o určitý přehled. Následující kapitola se již zabývá reálnými vícečásticovými systémy a Schrödingerovou rovnicí popisující daný problém. Charakterizovány jsou jednotlivé aproximace Schrödingerovy rovnice a jsou zde i naznačeny principy, na základě nichž byly aproximace odvozeny. Poslední kapitola je věnována implementaci některých aproximací s použitím vybraných numerických metod. Diskutovány jsou rovněž problémy, které jsou s implementací spojeny. Na závěr jsou provedeny numerické experimenty na jednoduchých částicových systémech.

2 Kvantová mechanika

V úvodní části se seznámíme se základními pojmy a principy kvantové mechaniky, které budeme v práci používat.

2.1 Vlnová funkce

Uvažujme kvantově mechanický systém sestávající z jedné částice. Takový systém je jednoznačně popsán tzv. vlnovou funkcí

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(x, y, z, t), \quad (2.1)$$

Jedná se o komplexní funkci tří prostorových a jedné časové reálné proměnné. Dále jsou na tuto funkci kladeny požadavky, aby byla spojitá, omezená, jednoznačná a kvadraticky integrabilní. Samotná vlnová funkce nemá zvláštní fyzikální význam. Naopak, funkce definovaná jako

$$\rho(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (2.2)$$

již má význam hustoty pravděpodobnosti výskytu částice v bodě \mathbf{r} a čase t . Pravděpodobnost výskytu částice v oblasti $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ v čase t určíme jako

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}. \quad (2.3)$$

Integrujeme-li přes celý prostor, musí být v libovolném čase t splněna tzv. normovací podmínka

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = \int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r} = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = 1, \quad (2.4)$$

neboli pravděpodobnost výskytu částice v celém prostoru musí být nutně rovna 1. Analogicky lze definovat vlnovou funkci pro vícečásticové systémy. Kvantově mechanický systém sestávající z N částic je popsán vlnovou funkcí

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t). \quad (2.5)$$

Jedná se tedy o funkci $3N$ prostorových proměnných a jedné časové proměnné. Jestliže se systém skládá z nerozlišitelných částic (konkrétně fermionů, což jsou například elektrony), je vlnová funkce antisymetrická, tj.

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, t) = -\Psi(\dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, t). \quad (2.6)$$

To znamená, že vymění-li si dvě částice své pozice, změní se znaménko vlnové funkce. Pokud by se dvě částice nacházely na identické pozici, musí být díky antisymetrii vlnová funkce nulová. Dvě částice se tedy nemohou nacházet ve stejném bodě prostoru. Tato vlastnost souvisí s Pauliho vylučovacím principem, který říká, že žádné dvě částice

(fermiony) se nemohou nacházet ve stejném kvantovém stavu. Obdobně jako v jednočásticovém případě lze zavést funkci

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2. \quad (2.7)$$

Jedná se o sdruženou hustotu pravděpodobnosti výskytu částic na jednotlivých pozicích v čase t . Pravděpodobnost výskytu částice 1 v oblasti Ω_1 , částice 2 v oblasti Ω_2 , atd., lze určit jako

$$P(\mathbf{r}_1 \in \Omega_1, \dots, \mathbf{r}_N \in \Omega_N) = \int_{\Omega_1} \dots \int_{\Omega_N} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N. \quad (2.8)$$

Opět zde platí normovací podmínka vlnové funkce, neboli

$$P(\mathbf{r}_1 \in \mathbb{R}^3, \dots, \mathbf{r}_N \in \mathbb{R}^3) = \int_{\mathbb{R}^3} \dots \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N = 1, \quad (2.9)$$

a to v libovolném čase t . Vlnovou funkci lze dále rozšiřovat o další proměnné. Například, zabýváme-li se elektronovým obalem, vystupuje zde u každé částice také její spin. Narozdíl od klasické mechaniky, kde veličiny popisující stav systému jsou lokálního charakteru, je vlnová funkce globální. Pokud se vlnová funkce změní (například provedením měření), dochází ke změně ve všech místech prostoru současně. Tento jev může být na první pohled v rozporu s relativitou, která říká, že informace se může šířit maximálně rychlostí světla. Nicméně reálně není možné určit, v jakém stavu se systém bude nacházet po provedení měření (viz další podkapitoly), proto zde nedochází k šíření konkrétní informace.

V dalších částech textu se budeme setkávat s vlnovými funkcemi, které mohou i nemusí zahrnovat časovou proměnnou. Pro přehlednost jejich značení odlišíme. Bude-li vlnová funkce zahrnovat časovou proměnnou, bude značena velkým písmenem Ψ . V opačném případě ji označíme malým písmenem ψ .

2.2 Hamiltonián

Každé měřitelné fyzikální veličině je přiřazen operátor působící na vlnovou funkci. V kvantové mechanice vyžadujeme, aby tyto operátory byly lineární a symetrické či hermitovské. Operátory se obvykle značí stříškou nad symbolem veličiny. Například operátory polohy (v případě jednočásticového systému) mají následující tvar

$$\hat{x}\Psi = x\Psi, \hat{y}\Psi = y\Psi, \hat{z}\Psi = z\Psi \quad (2.10)$$

a operátor hybnosti

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi = -i\hbar\nabla\Psi, \quad (2.11)$$

kde i je imaginární jednotka. Operátory v kvantové mechanice obecně nejsou komutativní. Jednoduchým příkladem je složení x -ové složky operátoru polohy s x -ovou složkou operátoru hybnosti:

$$\hat{x}\hat{p}_x\Psi = -i\hbar x \frac{\partial\Psi}{\partial x}, \hat{p}_x\hat{x}\Psi = -i\hbar x \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x} + \Psi \right), \quad (2.12)$$

Pro určení komutativity operátorů se zavádí tzv. komutátor, což je operátor definovaný přepisem

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}. \quad (2.13)$$

Je-li komutátor nulový, znamená to, že operátory komutují. Kupříkladu komutátor operátorů v předchozím příkladu je roven

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \quad (2.14)$$

Velmi důležitý je operátor kinetické energie, jenž je definován jako

$$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (2.15)$$

Uvažujeme-li částici pohybující se v potenciálovém poli, je operátorem její celkové energie tzv. Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T} + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \quad (2.16)$$

(jedná se o hermitovský operátor na Hilbertově prostoru vlnových funkcí), kde V je potenciál pole, v němž se částice pohybuje. Obecně je závislý na poloze částice i na čase.

2.3 Měření v kvantové mechanice a kvantování

Uved'me si další vlastnosti, které odlišují kvantovou mechaniku od mechaniky klasické. Jediné hodnoty, které můžeme obdržet při měření měřitelné veličiny, jsou vlastní čísla A_i , $i \in I$ příslušného operátoru \hat{A} , která splňují rovnost

$$\hat{A}\psi_i = A_i\psi_i. \quad (2.17)$$

Symbol I zde označuje množinu indexů. Ta má buď konečný, nebo nekonečný ($I = \mathbb{N}$) počet prvků v závislosti na typu úlohy. Vlastním číslům A_i přísluší vlastní funkce ψ_i . Tento jev nazýváme kvantování. Měření v kvantové mechanice totiž přímo ovlivňuje stav systému. Předpokládejme, že funkce ψ_i tvoří ortonormální bázi příslušného Hilbertova prostoru. Pak lze libovolnou funkci v tomto prostoru zapsat jako

$$\psi = \sum_{i \in I} C_i \psi_i, \quad \forall i \in I : C_i \in \mathbb{C}. \quad (2.18)$$

Řekněme, že se systém nachází v počátečním stavu daném normovanou vlnovou funkcí ψ . Provedeme-li měření, naměříme určitou hodnotu A_i . Měřením rovněž dojde k redukci vlnové funkce, která je nyní rovna ψ_i . Opětovným měřením již dosáhneme stejné hodnoty A_i a vlnová funkce se dále nemění. Explicitně nejsme schopni určit, jakou hodnotu veličiny po prvním měření získáme. Pokud však známe počáteční stav systému, lze určit, s jakou pravděpodobností danou hodnotu naměříme. Ta je rovna

$$p_i = |C_i|^2. \quad (2.19)$$

Střední hodnota veličiny A je dána vztahem

$$\bar{A} = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \psi^* (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) \hat{H} \psi (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{r}_N. \quad (2.20)$$

Při znalosti koeficientů rozvoje C_i a vlastních čísel A_i ji můžeme určit také jako

$$\bar{A} = \sum_{i \in I} C_i A_i \quad (2.21)$$

Máme-li k dispozici M systémů se stejným počátečním stavem, pak po provedení měření můžeme očekávat počet systémů s danou hodnotou měřitelné veličiny přibližně roven

$$M_i \approx p_i M, \quad (2.22)$$

zvláště pak pro velká M . Bohužel při neznalosti původního stavu ψ nejsme i při větším počtu měření tento stav zpětně určit. Z výsledků měření sice dostaneme pravděpodobnosti p_i , z těch ale určíme pouze absolutní hodnoty koeficientů rozvoje C_i . Nemáme však žádnou informaci o jejich argumentech.

2.4 Schrödingerova rovnice

Mějme jednočásticový systém a oblast Ω , ve které se částice pohybuje. Dále je zadán v čase t_0 počáteční stav vlnovou funkcí

$$\Psi (\mathbf{r}, t_0) = \psi_0 (\mathbf{r}) \quad \forall \mathbf{r} \in \Omega. \quad (2.23)$$

Časový vývoj takového systému je popsán časovou Schrödingerovou rovnicí

$$\hat{H} \Psi (\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi (\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.24)$$

kde i značí imaginární jednotku. Jestliže se jedná o částici pohybující se v potenciálovém poli s hamiltoniánem (2.16), můžeme tuto rovnici zapsat jako

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi (\mathbf{r}, t) + V (\mathbf{r}, t) \Psi (\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi (\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.25)$$

Jedná se o evoluční parciální diferenciální rovnici druhého řádu. Tato rovnice je nerelativistická. Neslučitelnost obecné relativity s kvantovou teorií je jeden z největších problémů současné fyziky, avšak existují různé metody, jak do hamiltoniánu zahrnout alespoň relativitu speciální (viz např. [2]).

2.4.1 Nečasová Schrödingerova rovnice

Předpokládejme, že potenciál v rovnici (2.25) závisí pouze na prostorové proměnné \mathbf{r} . To znamená, že hamiltonián je časově nezávislý. Nyní provedeme separaci proměnných. Předpokládejme řešení ve tvaru

$$\Psi (\mathbf{r}, t) = \psi (\mathbf{r}) \varphi (t). \quad (2.26)$$

Dosazením do časové Schrödingerovy rovnice a úpravou dostaneme rovnost

$$\frac{\hat{H}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} = i\hbar \frac{\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t}}{\varphi(t)}. \quad (2.27)$$

Levá strana rovnice nezávisí na čase a pravá strana nezávisí na prostorových proměnných. Proto obě strany rovnice položíme rovny konstantě E . Levá strana nám po úpravě přejde na rovnici

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.28)$$

Tuto rovnici nazýváme nečasovou Schrödingerovou rovnicí. Její řešení jsou vlastní funkce $\psi_n(\mathbf{r})$ hamiltoniánu \hat{H} a jsou díky normování určena jednoznačně. Těmto funkcím přísluší vlastní čísla E_n , která zde vystupují jako energie částice (Projevuje se zde kvantování, o kterém bylo psáno výše). Každé vlastní funkci $\psi_n(\mathbf{r})$ a vlastnímu číslu E_n náleží řešení časové části rovnice

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_n(t)}{\partial t} = E_n \varphi_n(t) \quad (2.29)$$

(i značí imaginární jednotku), které je rovno¹

$$\varphi_n(t) = N e^{-\frac{E_n i}{\hbar} t}. \quad (2.30)$$

Součinem řešení časové části rovnice a nečasové části získáme stacionární stavy

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) \varphi_n(t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{E_n i}{\hbar} t}. \quad (2.31)$$

Pokud provedeme na kvantově mechanickém systému měření, původní vlnová funkce $\Psi(\mathbf{r}, t)$ se zredukuje do jednoho z těchto stavů. Původní vlnovou funkci, tedy řešení časové Schrödingerovy rovnice, lze vyjádřit jako součet

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n \in I} C_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{E_n i}{\hbar} t}. \quad (2.32)$$

Koeficienty C_n jsou dány jednoznačně, jelikož je zadána počáteční podmínka. Dále uved' me, že jakmile dojde k redukci vlnové funkce, hustota pravděpodobnosti výskytu částice

$$\rho_n(\mathbf{r}, t) = |\Psi_n(\mathbf{r}, t)| = |\psi_n(\mathbf{r})| = \rho_n(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

nezávisí na čase. Před provedením měření se obecně měnit v čase může, tato vlastnost však není přímo pozorovatelná.

2.5 Atomové jednotky

Při řešení Schrödingerovy rovnice není vhodné používat jednotky SI. Velikost atomu se pohybuje mezi 50 a 520 pm, což je řádově 10^{-11} m. Energetické hladiny, na nichž se elektron nachází v elektronovém obalu atomu, nabývají energie v řádech eV, tedy 10^{-19} J.

¹symbol e v podkapitole 2.4.1 značí Eulerovo číslo

Naopak vlnové funkce a tedy i hustoty pravděpodobnosti výskytu částice na velmi malé oblasti nabývají vysokých hodnot. Numerické výpočty by v takové situaci byly značně nepřesné či nestabilní. Proto se zavádí tzv. atomové jednotky. Jednotkou délky je Bohrov poloměr a_0 . Jeho velikost je rovna

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \text{ m} \approx 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad (2.34)$$

Jednotkou energie je Hartree a značí se E_H . Tato energie je rovna

$$E_H = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \text{ J}. \quad (2.35)$$

Nečasovou Schrödingerovu rovnici pro částici pohybující se v potenciálovém poli zapíšeme v atomových jednotkách jako

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (2.36)$$

V dalších kapitolách se seznámíme s několika druhy potenciálů. Budou uvedeny jak v atomových jednotkách tak v jednotkách SI (v mnohé literatuře se vyskytuje právě zápis v jednotkách SI). Následné výpočty budou prováděny výhradně v atomových jednotkách.

2.6 Orbitaly

Vlnovou funkci ψ_i , jež popisuje výskyt jednoho elektronu v zadané oblasti, nazýváme orbitalem. Každému orbitalu přísluší hodnota energie E_i . Ačkoliv je orbital prostorově neohrazený (vlnová funkce je definována na celém \mathbb{R}^3), bývá hodnota vlnové funkce zpravidla vyobrazena pouze v bodech, kde hustota pravděpodobnosti přesahuje určitou hodnotu ε . Proto se pojem orbital též využívá k označení oblasti, ve které je pravděpodobnost výskytu částice větší než zadaná mez (obvykle 0,95 či 0,99). Hranici oblasti pak tvoří vrstevnice vlnové funkce o hodnotě ε . Každý orbital je v trojrozměrném prostoru určen třemi kvantovými čísly a může být obsazen jedním elektronem. Uvažujeme-li čtvrté kvantové číslo (spin), může být orbital obsazen až dvěma elektrony (přesněji, jedná se o dva orbitaly se stejnou vlnovou funkcí, kdy jsou elektrony odlišeny spinem). Při numerických výpočtech kvantová čísla neurčíme, obdržíme pouze hodnoty energie. Může se stát, že jedné energetické hladině odpovídá více lineárně nezávislých funkcí. Pak hovoříme o degenerovaných stavech (příklad je uveden v kapitole 3.2). U některých jednoduchých částicových systémů známe i analytické předpisy pro vlnové funkce orbitalů, např. u atomu vodíku (viz [2]). S analyticky vypočtenými orbitaly se v práci ještě setkáme. Budeme je používat jako počáteční aproximace některých metod.

3 Simulace jednočásticových systémů

Než se pustíme do simulací reálných elektronických struktur, ukážeme si jejich zjednodušené modely, u kterých známe i analytické řešení. Na těchto modelech je možné pozorovat vlastnosti kvantové mechaniky, které jsme uvedli v předchozí kapitole (kvantování, degenerované stavy, apod.). Aplikujeme zde i vhodné numerické metody, jež pak užijeme pro řešení složitějších problémů. Uvedeme si zde nekonečně hlubokou potenciálovou jámu, a to v jednorozměrné i v trojrozměrné verzi. Vlastností potenciálových jam je, že mohou zachytávat volně se pohybující částice. Potenciálová jáma je obecně oblast s nižším potenciálem, než mimo tuto oblast. Nekonečně hluboká potenciálová jáma je zadána na omezené n -rozměrné oblasti Ω tak, že uvnitř oblasti a na hranici je hodnota potenciálu nulová, vně nabývá nekonečné hodnoty ($V \rightarrow \infty$). Ačkoliv se jedná o určitou idealizaci a nekonečně hlubokou potenciálovou jámu nelze reálně vytvořit, s potenciálovými jámami s konečnou hodnotou potenciálu vně jámy se běžně setkáváme například u polovodičů.

3.1 Jednorozměrná potenciálová jáma

V případě jednorozměrné potenciálové jámy uvažujeme uzavřený interval $\langle 0, a \rangle$ na ose x . Na tomto intervalu je hodnota potenciální energie V nulová, mimo tento interval nabývá nekonečné hodnoty. Jednoduše řečeno částice se může pohybovat pouze na intervalu $\langle 0, a \rangle$. O stacionární části vlnové funkce mimo tento interval tak můžeme říci, že je rovna 0. Vzhledem k tomu, že předpokládáme spojitost vlnové funkce ψ , dostáváme okrajové podmínky

$$\psi(0) = \psi(a) = 0. \quad (3.1)$$

Hamiltonián s nulovým potenciálem nabývá na intervalu $(0, a)$ tvaru

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad (3.2)$$

v atomových jednotkách

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (3.3)$$

Cílem je tedy vyřešit jednorozměrnou okrajovou úlohu

$$\begin{cases} -\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \psi(x) & \text{na } (0, a), \\ \psi(0) = 0, \\ \psi(a) = 0. \end{cases} \quad (3.4)$$

Jedná se o úlohu na nalezení vlastních čísel E a příslušných vlastních funkcí ψ . Spektrum operátoru může být spojitě či diskrétní. V případě diskrétního energetického spektra hovoříme o vázaných stavech. Pokud je spektrum spojitě, jedná se o volnou částici. Obecně může být energetické spektrum částice zčásti diskrétní a zčásti spojitě (částice je při určité energii vázána a po dodání dostatečného množství energie se uvolní). Zde má částice

pouze diskrétní energetické spektrum, jelikož při žádné hodnotě energie se nemůže vyvázat. Při řešení úlohy vycházíme z předpokladu že energie částice je kladná. Řešení je pak ve tvaru

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx), \quad (3.5)$$

kde A, B jsou komplexní konstanty a

$$k^2 = 2E. \quad (3.6)$$

Po dosazení první okrajové podmínky určíme hodnotu jedné z konstant:

$$\psi(0) = 0 \Rightarrow A = 0 \Rightarrow \psi(x) = B \sin(kx). \quad (3.7)$$

Po dosazení druhé počáteční podmínky dostáváme rovnost

$$\sin(ka) = 0. \quad (3.8)$$

Ta je splněna pro všechna

$$k_n = \frac{\pi}{a}n, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (3.9)$$

Přípustné energetické hladiny, neboli vlastní čísla dané úlohy, jsou tak dány vztahem

$$E_n = \frac{\pi^2 n^2}{2a^2}. \quad (3.10)$$

Energie částice je tedy kvantována (nabývá diskrétních hodnot). Hodnotu energie s kvantovým číslem $n = 1$ nazýváme energií základního stavu. Další stavy se nazývají excitované a lze jich dosáhnout dodáním určitého množství energie například ve formě fotonu. Jednotlivým stavům odpovídají vlnové funkce

$$\psi_n(x) = B \sin\left(\frac{\pi x n}{a}\right), \quad n \in \mathbb{N}. \quad (3.11)$$

Hodnotu konstanty B určíme z požadavku, že druhá mocnina absolutní hodnoty vlnové funkce je hustotou pravděpodobnosti. To je splněno pro

$$B = \sqrt{\frac{2}{a}}. \quad (3.12)$$

Konečný tvar vlnové funkce $\psi(x)$ vypadá následovně:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x n}{a}\right), \quad n \in \mathbb{N}. \quad (3.13)$$

3.1.1 Řešení časové části pro potenciálovou jámu

Časová část vlnové funkce řeší diferenciální rovnici

$$i\hbar \frac{d\varphi(t)}{dt} = E\varphi(t), \quad (3.14)$$

v atomových jednotkách

$$i \frac{d\varphi(t)}{dt} = E\varphi(t), \quad (3.15)$$

Jednoduchou separací proměnných určíme řešení²

$$\varphi(t) = Ce^{-iE_nt}, \quad (3.16)$$

kde C je libovolná konstanta. Jelikož již známe přípustné energetické hladiny, můžeme psát

$$\varphi_n(t) = C_n e^{-iE_nt}. \quad (3.17)$$

3.1.2 Obecné řešení

Obecné řešení Schrödingerovy rovnice získáme zpětným dosazením předchozích výsledků, tedy³

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} D_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x n}{a}\right) e^{-iE_nt}, \quad (3.18)$$

kde D_n jsou takové konstanty, pro než platí

$$\sum_{n=1}^{\infty} |D_n| = 1, \quad (3.19)$$

což odpovídá požadavku normování vlnové funkce. Jejich hodnoty lze určit, máme-li zadanou počáteční podmínku pro vlnovou funkci, integrací

$$D_n = \int_0^a \psi_n^*(x) \Psi(x, 0) dx. \quad (3.20)$$

V další části kapitoly se budeme zajímat převážně o jednotlivé vlastní funkce a příslušné hustoty pravděpodobnosti a nebudeme zkoumat vývoj systému v čase. Proto již nebudeme řešení časové části uvažovat.

3.1.3 Numerické řešení

Jednorozměrnou nečasovou Schrödingerovu rovnici budeme nyní řešit numericky a toto řešení srovnáme s analytickým.

²Symbol e značí v podkapitole 3.1.1 Eulerovo číslo

³Symbol e značí v podkapitole 3.1.2 Eulerovo číslo

3.1.3.1 Variační formulace Při odvození variační formulace vyjdeme z diferenciální formulace dané úlohy

$$(D) \begin{cases} -\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = E \psi(x), \\ \psi(0) = \psi(a) = 0. \end{cases} \quad (3.21)$$

Zaved'me prostor testovacích funkcí

$$V = H_0^1(0, a). \quad (3.22)$$

Po přenásobení funkcí $v \in V$ a následné integraci rovnice platí

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} v(x) = E \psi(x) v(x), \quad (3.23)$$

$$\int_0^a -\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} v(x) dx = \int_0^a E \psi(x) v(x) dx. \quad (3.24)$$

Integrací per partes dostáváme

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d\psi(x)}{dx} v(x) \right]_0^a + \int_0^a \frac{1}{2} \frac{d\psi(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx = \int_0^a E \psi(x) v(x) dx. \quad (3.25)$$

Protože $v(0) = v(a) = 0$, první člen předchozí rovnice je nulový a tedy

$$\int_0^a \frac{1}{2} \frac{d\psi(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx = \int_0^a E \psi(x) v(x) dx. \quad (3.26)$$

Dostáváme tak variační formulaci

$$(V) \begin{cases} \text{Hledáme dvojice } E \in \mathbb{R}, \psi \in U : \\ b(\psi, v) = Ec(\psi, v), \forall v \in V, \end{cases} \quad (3.27)$$

kde $U = H_0^1(0, a) = V$,

$$b(\psi, v) = \int_0^a \frac{1}{2} \frac{d\psi(x)}{dx} \frac{dv(x)}{dx} dx, \quad (3.28)$$

$$c(\psi, v) = \int_0^a \psi(x) v(x) dx. \quad (3.29)$$

3.1.3.2 Galerkinova metoda Úlohu (V) budeme řešit Galerkinovou metodou. Uvažujme konečně dimenzionální podprostor $V_n \subset V$

$$V_n = \langle e_1(x), \dots, e_n(x) \rangle. \quad (3.30)$$

Nebudeme hledat přesné řešení, ale pouze jeho aproximaci na prostoru V_n . Označme ψ_n projekci ψ do V_n . Dostáváme tak novou úlohu

$$(G) \begin{cases} \text{Hledáme dvojice } E \in \mathbb{R}, \psi_n \in V_n \\ b(\psi_n, v_n) = Ec(\psi_n, v_n), \forall v_n \in V_n. \end{cases} \quad (3.31)$$

Funkci ψ_n vyjádříme jako lineární kombinaci báзовých funkcí prostoru V_n :

$$\psi_n(x) = \sum_{i=1}^n \alpha_i e_i(x), \quad \alpha_i \in \mathbb{R}. \quad (3.32)$$

Rovněž funkci v_n můžeme zapsat jako lineární kombinaci

$$v_n(x) = \sum_{i=1}^n \beta_i e_i(x), \quad \beta_i \in \mathbb{R}. \quad (3.33)$$

Dosazením do (3.31) dostaneme soustavu rovnic

$$\forall i \in \{1, \dots, n\} : b\left(\sum_{j=1}^n \alpha_j e_j, e_i\right) = Ec\left(\sum_{j=1}^n \alpha_j e_j, e_i\right). \quad (3.34)$$

Tuto soustavu lze zapsat i maticově. Zavedeme-li matice **B** a **C**

$$B_{i,j} = b(e_j, e_i) = \int_0^a k \frac{de_j(x)}{dx} \frac{de_i(x)}{dx} dx \quad (3.35)$$

$$C_{i,j} = c(e_j, e_i) = \int_0^a e_j(x) e_i(x) dx \quad (3.36)$$

můžeme předchozí soustavu přepsat do tvaru

$$\mathbf{B}\boldsymbol{\alpha} = E\mathbf{C}\boldsymbol{\alpha}, \quad (3.37)$$

kde $\boldsymbol{\alpha}$ je vektor neznámých koeficientů α_i . Matice **B** a **C** jsou symetrické. To vyplývá ze symetrie bilineárních forem b a c .

3.1.3.3 Volba báze Ukážeme si zde dvě možnosti, jak volit báзовé funkce prostoru V_n . Nejprve zvolíme konečnou bázi tvořenou funkcemi

$$e_i = \sin\left(\frac{i\pi x}{a}\right), \quad i \in \{1, \dots, N\}. \quad (3.38)$$

Matice **B** a **C** budou v tomto případě diagonální. Platí totiž

$$\begin{aligned} c(e_i, e_i) &= \int_0^a \sin^2 \frac{i\pi x}{a} dx = \int_0^a \frac{1 - \cos \frac{2i\pi x}{a}}{2} dx = \frac{1}{2} \left[x - \frac{a \sin \frac{2i\pi x}{a}}{2i\pi} \right]_0^a = \frac{a}{2}, \\ c(e_i, e_j) &= \int_0^a \sin \frac{i\pi x}{a} \cdot \sin \frac{j\pi x}{a} dx \stackrel{\text{per partes}}{=} \underbrace{\left[-\frac{a \cdot \cos \frac{i\pi x}{a} \sin \frac{j\pi x}{a}}{i\pi} \right]_0^a}_0 + \\ &\quad + \frac{j}{i} \int_0^a \cos \frac{i\pi x}{a} \cdot \cos \frac{j\pi x}{a} dx \stackrel{\text{per partes}}{=} \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$= \underbrace{\frac{j}{i} \left[\frac{a \cdot \sin \frac{i\pi x}{a} \cos \frac{j\pi x}{a}}{i\pi} \right]_0^a}_0 + \frac{j^2}{i^2} \int_0^a \sin \frac{i\pi x}{a} \cdot \sin \frac{j\pi x}{a} dx \Rightarrow b(e_i, e_j) = 0, \text{ pro } i \neq j, \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} b(e_i, e_i) &= \frac{i^2 \pi^2}{2a^2} \int_0^a \cos^2 \frac{i\pi x}{a} dx = \frac{i^2 \pi^2}{2a^2} \int_0^a \frac{1 + \cos \frac{2i\pi x}{a}}{2} dx = \\ &= \frac{i^2 \pi^2}{4a^2} \left[x + \frac{a \sin \frac{2i\pi x}{a}}{2i\pi} \right]_0^a = \frac{i^2 \pi^2}{4a}, \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$b(e_i, e_j) = \frac{ij\pi^2}{2a^2} \int_0^a \cos \frac{i\pi x}{a} \cdot \cos \frac{j\pi x}{a} dx = 0, \text{ pro } i \neq j, \quad (3.42)$$

neboli báze funkce jsou ortogonální. Matice $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{B}$ je rovněž diagonální, takže její vlastní čísla se nachází přímo na diagonále. Jejich hodnoty jsou

$$E_i = \frac{b(i, i)}{c(i, i)} = \frac{i^2 \pi^2}{4a} \cdot \frac{2}{a} = \frac{i^2 \pi^2}{2a^2}. \quad (3.43)$$

Ty jsou rovny hodnotám uvedeným ve vztahu (3.10). Vlastní vektory jsou vektory standardní báze. Báze funkce e_i tak přímo odpovídají vlnovým funkcím $\psi(x)$. Nalezli jsme tedy takovou bázi, která vede k přesnému řešení. Při řešení složitějších vícerozměrných systémů elektronů se nám bázi s konečným počtem funkcí, která by vedla k přesnému řešení, obvykle nepodaří najít. Vzhledem k tomu, že hamiltonián může obsahovat mimo laplacián i další členy, budou matice \mathbf{B} a \mathbf{C} obecně husté a omezuje se tak možný počet báze funkce. Jinou cestou k řešení problému jsou báze funkce, kterých využívá metoda konečných prvků. Rozdělme interval $\langle 0, a \rangle$ na $n-1$ dílků o délce h (ekvidistantní dělení). Potom prvky báze jsou po částech lineární funkce dané předpisem

$$e_1(x) = \begin{cases} -\frac{1}{h}(x - x_2), & x \in \langle x_1, x_2 \rangle, \\ 0, & \text{jinak,} \end{cases} \quad (3.44)$$

$$\forall i \in \{2, \dots, n-1\} : e_i(x) = \begin{cases} \frac{1}{h}(x - x_{i-1}), & x \in \langle x_{i-1}, x_i \rangle, \\ -\frac{1}{h}(x - x_{i+1}), & x \in \langle x_i, x_{i+1} \rangle, \\ 0, & \text{jinak,} \end{cases} \quad (3.45)$$

$$e_n(x) = \begin{cases} \frac{1}{h}(x - x_{n-1}), & x \in \langle x_{n-1}, x_n \rangle, \\ 0, & \text{jinak.} \end{cases} \quad (3.46)$$

Matice \mathbf{B} a \mathbf{C} sestavíme z lokálních matic \mathbf{B}^p a \mathbf{C}^p pro každý interval $\langle x_p, x_{p+1} \rangle$, kde $p \in \{1, \dots, n-1\}$. Lokální matice jsou rovny

$$\mathbf{B}^p = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \int_{x_{p-1}}^{x_p} \left(\frac{de_{p-1}(x)}{dx} \right)^2 dx & \int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{de_{p-1}(x)}{dx} \frac{de_p(x)}{dx} dx \\ \int_{x_{p-1}}^{x_p} \frac{de_p(x)}{dx} \frac{de_{p-1}(x)}{dx} dx & \int_{x_{p-1}}^{x_p} \left(\frac{de_p(x)}{dx} \right)^2 dx \end{pmatrix} = \frac{1}{2h} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.47)$$

$$\mathbf{C}^p = \begin{pmatrix} \int_{x_{p-1}}^{x_p} (e_{p-1}(x))^2 dx & \int_{x_{p-1}}^{x_p} e_{p-1}(x) e_p(x) dx \\ \int_{x_{p-1}}^{x_p} e_p(x) e_{p-1}(x) dx & \int_{x_{p-1}}^{x_p} (e_p(x))^2 dx \end{pmatrix} = \frac{h}{6} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}. \quad (3.48)$$

Sečtením lokálních příspěvků dostaneme globální matice

$$\tilde{\mathbf{B}} = \frac{1}{2h} \begin{pmatrix} 1 & -1 & & & \\ -1 & 2 & -1 & & \\ & -1 & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & -1 \\ & & & -1 & 2 & -1 \\ & & & & -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.49)$$

$$\tilde{\mathbf{C}} = \frac{h}{6} \begin{pmatrix} 2 & 1 & & & \\ 1 & 4 & 1 & & \\ & 1 & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & 1 \\ & & & 1 & 4 & 1 \\ & & & & 1 & 2 \end{pmatrix}. \quad (3.50)$$

Hodnoty v krajních uzlech jsou nám známy, proto příslušné báze funkce nemusíme v maticích uvažovat. To zařídíme vynecháním prvních a posledních řádků a sloupců:

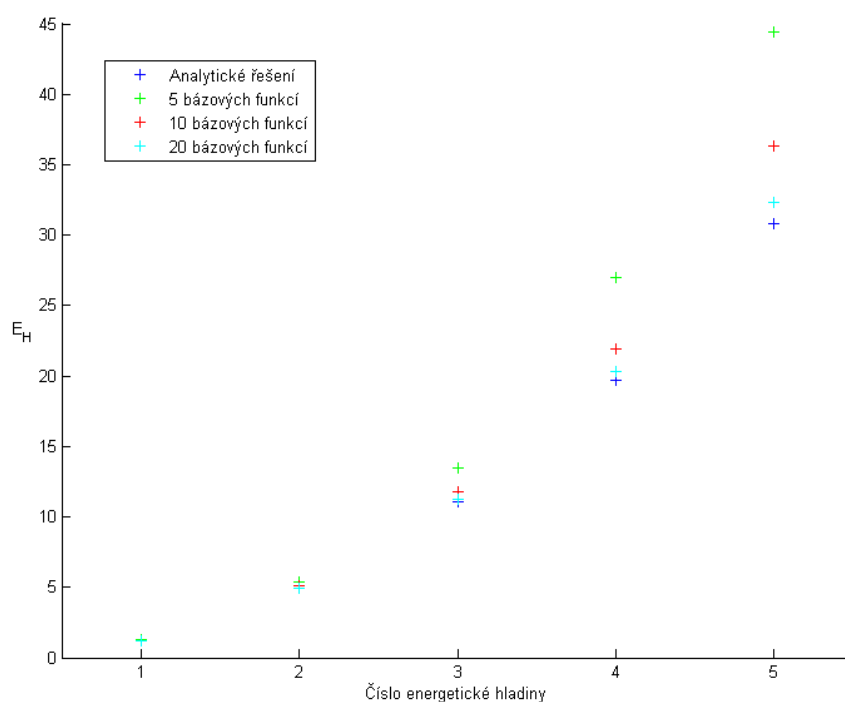
$$\mathbf{B} = \frac{1}{2h} \begin{pmatrix} 2 & -1 & & \\ -1 & 2 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & -1 \\ & & -1 & 2 \end{pmatrix}, \quad (3.51)$$

$$\mathbf{C} = \frac{h}{6} \begin{pmatrix} 4 & 1 & & \\ 1 & 4 & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & 1 \\ & & 1 & 4 \end{pmatrix}. \quad (3.52)$$

3.1.3.4 Realizace výpočtů Zvolme délku intervalu $a = 2$. To odpovídá přibližně velikosti atomu vodíku. Cílem je aproximovat prvních 5 energetických hladin a příslušných vlastních funkcí. Požadovaný počet energetických hladin je zároveň minimálním počtem báze funkcí, které musíme použít. Provedme experiment s 5, 10 a 20 báze funkcemi. Vlastní čísla a vlastní vektory vypočteme v Matlabu pomocí funkce `eig()`. Podívejme se nejprve na vlastní čísla, tedy energetické hladiny potenciálové jámy. Výsledky výpočtu jsou znázorněny v tabulce 1 a na obrázku 1.

číslo energetické hladiny	analytické řešení	počet bazových funkcí		
		5	10	20
1	1,2337	1,2621	1,2421	1,2360
2	4,9348	5,4000	5,0704	4,9717
3	11,1033	13,5000	11,7978	11,2909
4	19,7392	27,0000	21,9635	20,3350
5	30,8425	44,4302	36,3322	32,3057

Tabulka 1: Závislost přesnosti výpočtu energetických hladin na diskretizaci



Obrázek 1: Závislost přesnosti výpočtu energetických hladin na diskretizaci

Z grafu i tabulky je patrné, že jsou nejlépe aproximována v absolutní hodnotě nejmenší vlastní čísla. Tato skutečnost je pro nás výhodná, jelikož se většinou zabýváme energií základního stavu (první energetickou hladinou) a případně několika excitovanými stavy s nejnižší energií. Energie základního stavu je dobře aproximována už při použití pěti bazových funkcí. Dle očekávání se chyba aproximace s rostoucím počtem bazových funkcí snižuje.

Následují aproximace vlastních funkcí $\psi_i(x)$. Vypočtené vlastní vektory v_i jsou normovány na 1 (euklidovskou normou). To však neodpovídá požadavku normování vl-

nové funkce

$$\int_0^a |\psi_i(x)|^2 dx = 1. \quad (3.53)$$

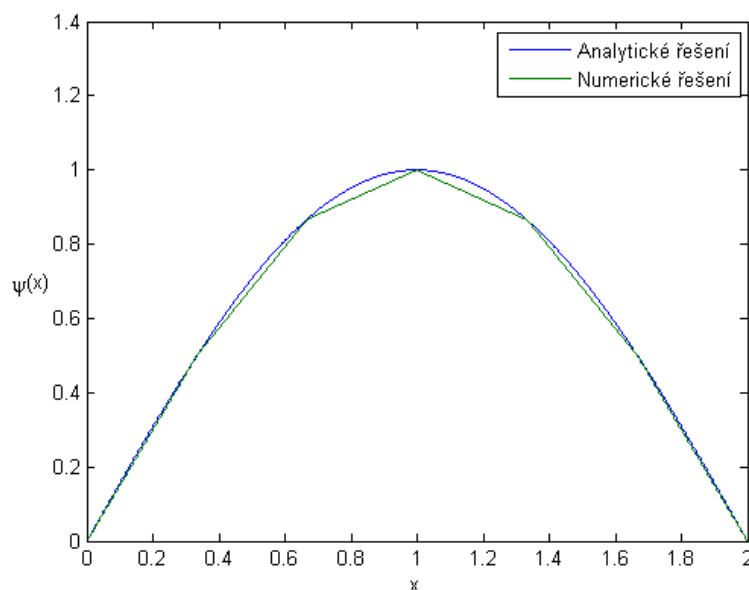
Abychom mohli vlastní vektory a analyticky vypočtené vlastní funkce nějak srovnat, musíme prvky vektoru přenásobit vhodnou konstantou C . Při určení této konstanty vyjdeme z numerické integrace složeným obdélníkovým pravidlem. Výše uvedený integrál lze aproximovat jako

$$\int_0^a |\psi_i(x)|^2 dx \approx h \sum_{j=1}^n |\psi_i(x_j)|^2, \quad (3.54)$$

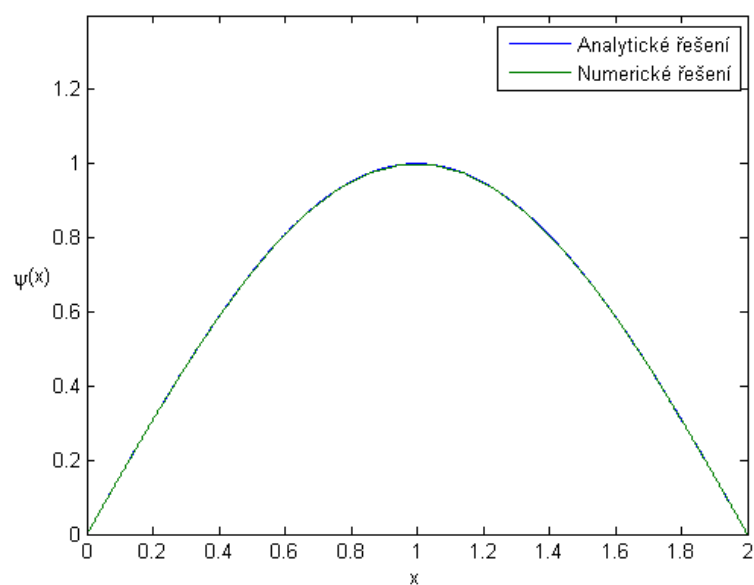
kde h je velikost diskretizačního kroku, x_j jsou diskretizační uzly, n je počet bázevých funkcí. Suma na pravé straně rovnosti odpovídá euklidovské normě vektoru. Odtud již snadno plyne požadovaná konstanta

$$C = \frac{1}{\sqrt{h}}. \quad (3.55)$$

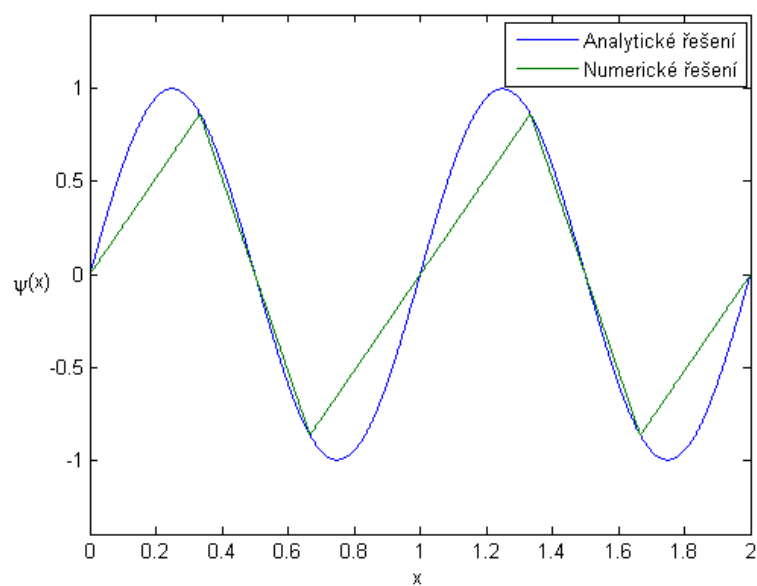
Následující grafy znázorňují aproximace vlnových funkcí na různých energetických hladinách.



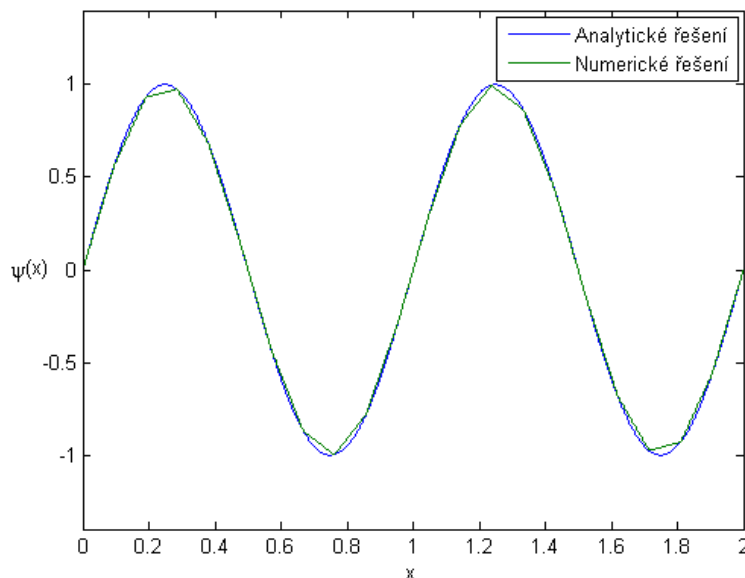
Obrázek 2: Aproximace vlnové funkce první energetické hladiny při použití 5 bázevých funkcí



Obrázek 3: Aproximace vlnové funkce první energetické hladiny při použití 20 básových funkcí



Obrázek 4: Aproximace vlnové funkce čtvrté energetické hladiny při použití 5 básových funkcí



Obrázek 5: Aproximace vlnové funkce čtvrté energetické hladiny při použití 20 básových funkcí

Z grafů je patrné, že vlnové funkce jsou narozdíl od vlastních čísel aproximovány v uzlech diskretizace téměř přesně (řád chyby je na úrovni zaokrouhlování při výpočtu s konečným počtem desetinných míst). Zvyšováním počtu básových funkcí tak prakticky nesnižujeme chybu, ale pouze počet bodů, ve kterých známe funkční hodnoty.

3.2 Trojrozměrná potenciálová jáma

Uvažujme stejnou situaci, jako v předchozí části s tím rozdílem, že oblast s nulovým potenciálem bude trojrozměrná. Pro jednoduchost uvažujme oblast Ω tvaru kvádra o stranách a , b a c . Ten je umístěn tak, aby jeho hrany byly rovnoběžné se souřadnými osami a jeden roh ležel v počátku souřadné soustavy. Analogicky jednorozměrnému případu zde obdržíme okrajové podmínky

$$\psi(x, y, z) = 0 \text{ na } \partial\Omega. \quad (3.56)$$

Hamiltonián s nulovým potenciálem nabývá na oblasti Ω tvaru

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta, \quad (3.57)$$

v atomových jednotkách

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta. \quad (3.58)$$

Budeme tudíž řešit trojrozměrnou okrajovou úlohu

$$\begin{cases} -\frac{1}{2} \Delta \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \text{ na } \Omega, \\ \psi(x, y, z) = 0 \text{ na } \partial\Omega. \end{cases} \quad (3.59)$$

Tuto rovnici lze rovněž řešit analyticky. Provedeme nejprve separaci proměnných

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z) \quad (3.60)$$

a dosadíme do původní rovnice. Po úpravě můžeme psát

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} \right) = E. \quad (3.61)$$

Na pravé straně rovnice je konstanta. Aby mohla rovnost platit, musí být všechny tři členy v závorce rovny konstantě. Konstantu na pravé straně můžeme zapsat jako součet

$$E = E_x + E_y + E_z. \quad (3.62)$$

Problém se tak převádí na tři jednorozměrné okrajové úlohy

$$\begin{cases} -\frac{1}{2} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = E_x X(x) \text{ na } (0, a), \\ X(0) = 0, \\ X(a) = 0, \end{cases} \quad (3.63)$$

$$\begin{cases} -\frac{1}{2} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} = E_y Y(y) \text{ na } (0, b), \\ Y(0) = 0, \\ Y(b) = 0, \end{cases} \quad (3.64)$$

$$\begin{cases} -\frac{1}{2} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = E_z Z(z) \text{ na } (0, c), \\ Z(0) = 0, \\ Z(c) = 0. \end{cases} \quad (3.65)$$

Řešení těchto úloh jsou funkce

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x n_x}{a}\right), \quad Y(y) = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{\pi y n_y}{b}\right), \quad Z(z) = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{\pi z n_z}{c}\right) \quad (3.66)$$

a příslušná vlastní čísla

$$E_x = \frac{\pi^2 n_x^2}{2a^2}, \quad E_y = \frac{\pi^2 n_y^2}{2b^2}, \quad E_z = \frac{\pi^2 n_z^2}{2c^2}, \quad n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}. \quad (3.67)$$

Zpětným dosazením do vztahů (3.60) a (3.62) získáme vlastní funkce a vlastní čísla původní úlohy

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{\pi x n_x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y n_y}{b}\right) \sin\left(\frac{\pi z n_z}{c}\right), \quad (3.68)$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right). \quad (3.69)$$

Narozdíl od jednorozměrné úlohy závisí nyní řešení na třech kvantových číslech n_x, n_y, n_z . Všimněme si, že pokud jsou některé z hodnot a, b, c shodné (např. Ω je krychle), můžeme pro různé trojice kvantových čísel dostat shodné energetické hladiny. Jedná se tedy o degenerované stavy. Pro oblast Ω tvaru krychle je zde uvedena tabulka energetických hladin. Vidíme, že kupříkladu druhá a třetí energetická hladina je 3 krát degenerovaná.

n_x	n_y	n_z	E
1	1	1	$3 \frac{\pi^2}{2a^2}$
2	1	1	$6 \frac{\pi^2}{2a^2}$
1	2	1	$6 \frac{\pi^2}{2a^2}$
1	1	2	$6 \frac{\pi^2}{2a^2}$
2	2	1	$9 \frac{\pi^2}{2a^2}$
2	1	2	$9 \frac{\pi^2}{2a^2}$
1	2	2	$9 \frac{\pi^2}{2a^2}$
3	1	1	$11 \frac{\pi^2}{2a^2}$
1	3	1	$11 \frac{\pi^2}{2a^2}$
1	1	3	$11 \frac{\pi^2}{2a^2}$
2	2	2	$12 \frac{\pi^2}{2a^2}$
1	2	3	$14 \frac{\pi^2}{2a^2}$
	\vdots		\vdots

Tabulka 2: Energetické hladiny 3D potenciálové jámy

Energetická hladina s kvantovými čísly 1, 2, 3 je degenerovaná 6 krát. Degenerace energetických hladin přímo souvisí s algebraickou násobností vlastních čísel. Uvažujme n krát degenerovanou energetickou hladinu E_i . Této hladině přísluší vlastní funkce ψ_1, \dots, ψ_n . Potom i libovolná lineární kombinace

$$\psi = \sum_{j=1}^n c_j \psi_j, \quad c_j \in \mathbb{C} \quad (3.70)$$

je vlastní funkcí, jež náleží hladině E_i . Pokud je operátor \hat{H} hermitovský, jsou jeho vlastní funkce ortogonální. V případě degenerovaných stavů se může numerické řešení lišit od analytického. Na degenerované energetické hladině totiž existuje nekonečně mnoho n -tic ortogonálních funkcí, jež tvoří bázi daného podprostoru. Komplikuje se tak možnost srovnání analytického a numerického řešení. Nicméně u nedegenerovaných stavů lze řešení stále dobře porovnat.

3.2.1 Diskretizace a numerické řešení

K diskretizaci můžeme stejně jako v jednorozměrném případě využít metodu konečných prvků. Poněvadž úlohu řešíme na oblasti tvaru krychle, kterou lze dobře pokrýt pravidelnou sítí bodů, nabízí se zde spíše aplikovat metodu konečných diferencí, jejíž implementace je jednodušší. O principu této metody je psáno v části 4.1. Původní problém je převeden na konečně rozměrnou úlohu na výpočet vlastních čísel a vektorů

$$\mathbf{A}\mathbf{u} = E\mathbf{u}. \quad (3.71)$$

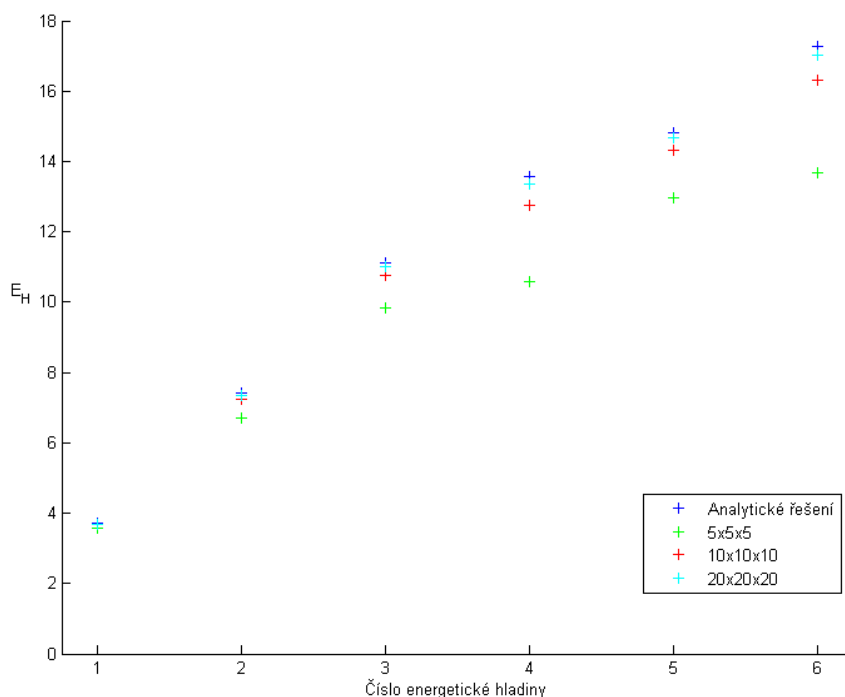
Narozdíl od metody konečných prvků jsme obdrželi problém vlastních čísel v základním tvaru (viz část 4.3.1). Vypočtená vlastní čísla aproximují energetické hladiny. Obdobně jednorozměrnému příkladu zde musíme vypočtené vlastní vektory přenásobit konstantou, aby byla splněna normovací podmínka. V tomto případě je rovna

$$C = \frac{1}{\sqrt{h^3}}. \quad (3.72)$$

Podívejme se na chybu aproximace hodnoty energie na prvních šesti energetických hladinách. V tabulce jsou uvedeny vypočtené hodnoty v závislosti a diskretizaci. Číslo v závorce u energetické hladiny uvádí, kolikrát je degenerovaná.

číslo energetické hladiny	analytické řešení	počet dělení		
		$5 \times 5 \times 5$	$10 \times 10 \times 10$	$20 \times 20 \times 20$
1(1)	3,7011	3,5809	3,6708	3,6935
2(3)	7,4022	6,7059	7,2217	7,3567
3(3)	11,1033	9,8309	10,7727	11,0199
4(3)	13,5707	10,5686	12,7525	13,3617
5(1)	14,8044	12,9559	14,3237	14,6830
6(6)	17,2718	13,6936	16,3035	17,0249

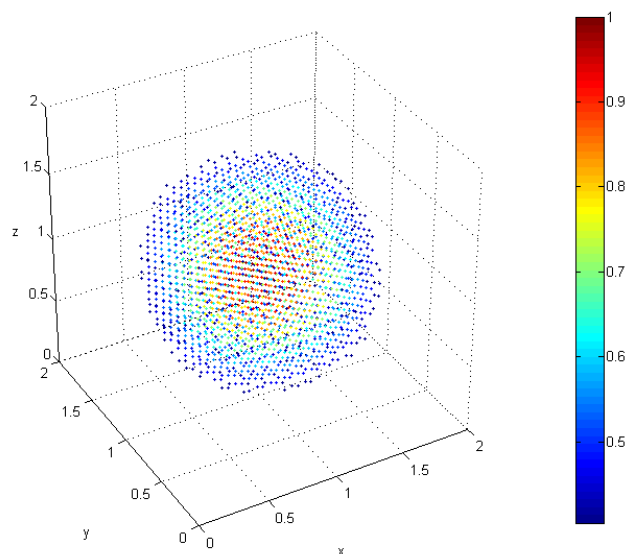
Tabulka 3: Závislost přesnosti výpočtu energetických hladin na diskretizaci ve 3D



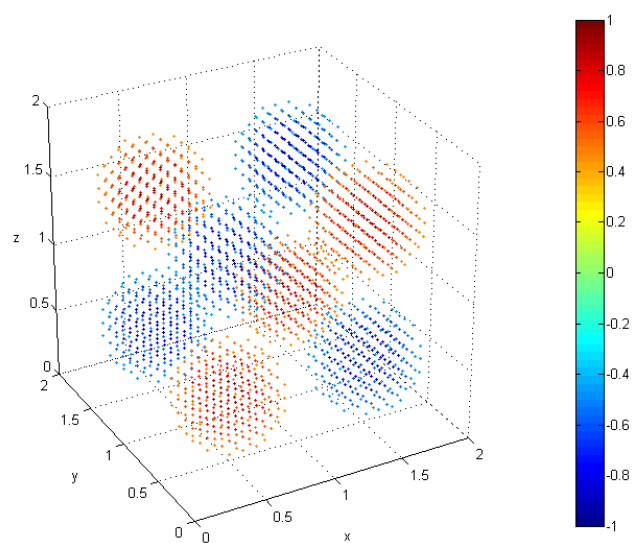
Obrázek 6: Závislost přesnosti výpočtu energetických hladin na diskretizaci ve 3D

Obdobně jako v 1D případě vidíme, že nejlepe jsou aproximována nejmenší vlastní čísla. U nedegenerovaných energetických hladin se jeví aproximace lepší než u degenerovaných. Opět, dle očekávání, se chyba aproximace s rostoucím počtem diskretizačních uzlů snižuje.

Následuje srovnání aproximací vlnových funkcí. To provedeme z dříve uvedených důvodů pouze na dvou nedegenerovaných hladinách (tj. s kvantovými čísly 1, 1, 1; 2, 2, 2). Analyticky vypočtené vlnové funkce znázorňují následující obrázky. Diskretizace byla zvolena $20 \times 20 \times 20$ dílků. Aby mohl být graf přehledně zobrazen, jsou zobrazeny pouze body, ve kterých je funkční hodnota v absolutní hodnotě větší než 0,4. Barva každého bodu znázorňuje hodnotu vlnové funkce.



Obrázek 7: Vlnová funkce první energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 1, 1



Obrázek 8: Vlnová funkce čtvrté energetické hladiny s kvantovými čísly 2, 2, 2

Experimenty ukázaly, že obdobně jako v 1D případě je s použitým normováním aproximace v bodech diskretizace téměř rovna analyticky vypočtené vlnové funkci. S rostoucím počtem diskretizačních uzlů opět prakticky neklesá chyba aproximace. Zvyšuje

se pouze počet bodů, ve kterých známe funkční hodnoty. Zajímavá je skutečnost, že i přes jednoduchost modelu je možné v řešení spatřit jistou podobnost se skutečnými atomovými orbitaly. Grafy dalších vlnových funkcí jsou z důvodu jejich většího počtu uvedeny v příloze C.

4 Numerické metody

V této kapitole si ukážeme několik numerických a diskretizačních metod, jichž lze použít při modelování elektronických struktur.

4.1 Metoda konečných diferencí vyšších řádů

Metoda konečných diferencí je určena k diskretizaci okrajových úloh pro diferenciální rovnice. Zadaná oblast je diskretizována pravidelnou sítí bodů, a původní problém se tak převede na úlohu s konečným počtem neznámých. Metoda spočívá v aproximaci derivací neznámé funkce $u : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ pomocí hodnot v sousedních bodech sítě s využitím Taylorova rozvoje:

$$u(x+h) = u(x) + \frac{du(x)}{dx}h + \frac{d^2u(x)}{dx^2}\frac{h^2}{2} + O(h^3), \quad (4.1)$$

$$u(x-h) = u(x) - \frac{du(x)}{dx}h + \frac{d^2u(x)}{dx^2}\frac{h^2}{2} + O(h^3). \quad (4.2)$$

Například pro derivace funkce u jedné reálné proměnné x lze psát

$$\frac{du(x)}{dx} \approx \frac{u(x+h) - u(x-h)}{2h}, \quad (4.3)$$

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} \approx \frac{u(x-h) - 2u(x) + u(x+h)}{h^2}, \quad (4.4)$$

kde h značí krok diskretizace. Při modelování elektronických struktur obvykle potřebujeme aproximovat laplacián funkce, neboli součet druhých parciálních derivací podle všech prostorových proměnných. Uvažujme oblast tvaru kvádru o stranách a, b, c (umístěná je jedním vrchilem v počátku souřadné soustavy a hrany jsou rovnoběžné se souřadnými osami) a rovnici

$$-\Delta u(x, y, z) = \lambda u(x, y, z) \quad (4.5)$$

s homogenními Dirichletovými podmínkami na hranici oblasti. Na této oblasti provedeme diskretizaci s kroky h_x, h_y, h_z . V bodě (x, y, z) můžeme laplacián aproximovat jako

$$\begin{aligned} & \frac{\partial u(x, y, z)}{\partial x} + \frac{\partial u(x, y, z)}{\partial y} + \frac{\partial u(x, y, z)}{\partial z} \approx \\ & \approx \frac{u(x-h_x, y, z) - 2u(x, y, z) + u(x+h_x, y, z)}{h_x^2} + \\ & + \frac{u(x, y-h_y, z) - 2u(x, y, z) + u(x, y+h_y, z)}{h_y^2} + \\ & + \frac{u(x, y, z-h_z) - 2u(x, y, z) + u(x, y, z+h_z)}{h_z^2}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Uzly diskretizace seřadíme do vektoru \mathbf{v} tak, že je postupně procházíme nejprve podle osy x , poté podle osy y a na závěr podle osy z . Rovnice (4.5) tak přechází v úlohu zapsanou maticově

$$\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}. \quad (4.7)$$

Matici \mathbf{A} zapíšeme blokově jako

$$\mathbf{A} = \frac{1}{h_z^2} \begin{pmatrix} h_z^2\mathbf{B} + 2\mathbf{I} & -\mathbf{I} & & & \\ -\mathbf{I} & h_z^2\mathbf{B} + 2\mathbf{I} & -\mathbf{I} & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -\mathbf{I} & h_z^2\mathbf{B} + 2\mathbf{I} & -\mathbf{I} \\ & & & -\mathbf{I} & h_z^2\mathbf{B} + 2\mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad (4.8)$$

$$\mathbf{B} = \frac{1}{h_y^2} \begin{pmatrix} h_y^2\mathbf{C} + 2\mathbf{I} & -\mathbf{I} & & & \\ -\mathbf{I} & h_y^2\mathbf{C} + 2\mathbf{I} & -\mathbf{I} & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -\mathbf{I} & h_y^2\mathbf{C} + 2\mathbf{I} & -\mathbf{I} \\ & & & -\mathbf{I} & h_y^2\mathbf{C} + 2\mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad (4.9)$$

$$\mathbf{C} = \frac{1}{h_x^2} \begin{pmatrix} 2 & -1 & & & \\ -1 & 2 & -1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -1 & 2 & -1 \\ & & & -1 & 2 \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

kde \mathbf{I} značí jednotkovou matici. V této soustavě jsou zahrnuty i homogenní Dirichletovy okrajové podmínky. Vlastní čísla matice \mathbf{A} aproximují vlastní čísla úlohy a vlastní vektory aproximují vlastní funkce v uzlech diskretizace.

Základní metoda konečných diferencí je druhého řádu, protože obsahuje informaci o nejvýše druhé derivaci. Pro lepší konvergenci algoritmů a vyšší přesnost je někdy vhodné použít konečných diferencí vyšších řádů, využívajících hodnoty ve vzdálenějších bodech ($u(x+2h)$, $u(x-2h)$, $u(x+3h)$, atd.). Koeficienty pro aproximaci druhé derivace jsou uvedeny v tabulce 4. Matice metody konečných diferencí vyššího řádu jsou

řád	pozice na gridu								
	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4
2				1	-2	1			
4			$-\frac{1}{12}$	$\frac{4}{3}$	$-\frac{5}{2}$	$\frac{4}{3}$	$-\frac{1}{12}$		
6		$\frac{1}{90}$	$-\frac{3}{20}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{49}{18}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{20}$	$\frac{1}{90}$	
8	$-\frac{1}{560}$	$\frac{8}{315}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{8}{5}$	$-\frac{205}{72}$	$\frac{8}{5}$	$-\frac{1}{5}$	$\frac{8}{315}$	$-\frac{1}{560}$

Tabulka 4: Koeficienty konečných diferencí pro aproximaci druhé derivace

stále řídké, ale obsahují větší počet nenulových prvků. Kupříkladu v 1D případě je matice \mathbf{A} metody konečných diferencí n -tého řádu $n + 1$ -diagonální. Jakým způsobem lze odvodit koeficienty uvedené v tabulce 4, popisuje příloha A.

4.2 Úprava oblasti pro numerické řešení

Ačkoliv jsou řešení úloh obvykle definované na celém \mathbb{R}^3 , musíme oblast, na které úlohu řešíme, omezit, abychom mohli použít metodu konečných diferencí či Galerkinovu metodu. Nejjednodušším řešením je dostatečně velká omezená oblast Ω tvaru kváдру. Termínem "dostatečně velká" zde rozumíme takovou oblast, jejíž hranice je vzdálená několik atomových poloměrů ode všech nukleonů. Podmínku

$$|\psi(\dots, r_i, \dots)| \rightarrow 0 \text{ pro } \|r_i\| \rightarrow \infty \quad (4.11)$$

nahradíme homogenní Dirichletovou okrajovou podmínkou

$$\psi(\dots, r_i, \dots) = 0 \text{ na } \partial\Omega. \quad (4.12)$$

Tato situace v podstatě odpovídá nekonečně hluboké trojrozměrné potenciálové jámě (kterou jsme probírali v předchozí kapitole) obsahující větší počet elektronů a další částice s nimi interagující. Další variantou je popis částicového systému s periodickou strukturou, která nemusí být v prostou omezená. Pak rovněž uvažujeme oblast tvaru kváдру, avšak tentokrát s periodickými okrajovými podmínkami.

4.3 Výpočet vlastních čísel a vlastních vektorů

V této části si uvedeme několik algoritmů pro výpočet vlastních čísel a vlastních vektorů hermitovských matic, které získáváme diskretizací hamiltoniánu.

4.3.1 Zobecněný problém vlastních čísel

Problém vlastních čísel nemusíme obdržet vždy v základním tvaru. Například v části 3.1.3 jsme odvodili problém vlastních čísel ve tvaru

$$\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{B}\mathbf{v}. \quad (4.13)$$

Tento tvar se nazývá zobecněným problémem vlastních čísel. Do základního tvaru jej lze převést několika způsoby. Prvním a zároveň nejjednodušším způsobem je přenásobení obou stran rovnice zleva maticí \mathbf{B}^{-1} . Dostaneme tak rovnost, kterou dále upravíme:

$$\mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{B}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{v}, \quad (4.14)$$

$$\mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}. \quad (4.15)$$

Tento způsob má však jednu nevýhodu. Ačkoliv matice \mathbf{A} a \mathbf{B} jsou symetrické, resp. hermitovské, matice $\mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}$ obecně není symetrická. Tato skutečnost může zhoršit konvergenci nebo použitelnost různých algoritmů. Druhý způsob zachovává symetrii matice. Využívá Choleského rozkladu matice \mathbf{B} :

$$\mathbf{B} = \mathbf{L}\mathbf{L}^H, \quad (4.16)$$

kde \mathbf{L} je dolní trojúhelníková matice. Rovnici (4.13) upravíme následujícím způsobem:

$$\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{B}\mathbf{v}, \quad (4.17)$$

$$\mathbf{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{L}\mathbf{L}^H\mathbf{v}, \quad (4.18)$$

$$\mathbf{A}\mathbf{L}^{-H}\mathbf{L}^H\mathbf{v} = \lambda\mathbf{L}\mathbf{L}^H\mathbf{v}, \quad (4.19)$$

$$\mathbf{L}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{L}^{-H}\mathbf{L}^H\mathbf{v} = \lambda\mathbf{L}^{-1}\mathbf{L}\mathbf{L}^H\mathbf{v}, \text{ ozn. } \mathbf{u} = \mathbf{L}^H\mathbf{v}, \quad (4.20)$$

$$\mathbf{L}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{L}^{-H}\mathbf{u} = \lambda\mathbf{u}. \quad (4.21)$$

Obdrželi jsme problém vlastních čísel s hermitovskou maticí $\mathbf{L}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{L}^{-H}$. Vlastní vektory v původního problému získáme ze vztahu

$$\mathbf{v} = \mathbf{L}^{-H}\mathbf{u}. \quad (4.22)$$

4.3.2 QR algoritmus

QR algoritmus iterační metoda určená pro výpočet vlastních čísel a vlastních vektorů matic. Využívá tzv. QR rozkladu matice

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q}\mathbf{R}, \quad (4.23)$$

kde \mathbf{Q} je ortogonální matice a \mathbf{R} je horní trojúhelníková matice. Matice

$$\mathbf{A}' = \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q}, \quad (4.24)$$

má stejné vlastní vektory a stejná vlastní čísla jako matice \mathbf{A} , díky tomu, že se jedná o podobnostní transformaci. Jestliže tento postup opakujeme, bude matice \mathbf{A}' konvergovat k horní trojúhelníkové matici s vlastními čísly na diagonále. V případě, že matice je \mathbf{A} hermitovská, konverguje matice \mathbf{A}' k matici diagonální. Zde získáme aproximace vlastních vektorů jako sloupce matice

$$\mathbf{V} = \mathbf{Q}_1 \mathbf{Q}_2 \dots \mathbf{Q}_k, \quad (4.25)$$

kde k udává počet iterací algoritmu. Další informace a implementaci QR algoritmu lze nalézt např. v [3]. Ještě dodejme, že QR metoda není vhodná pro řídké matice, jelikož postupně může docházet ke ztrátě řídkosti. Navíc je QR rozklad výpočetně náročný. Výjimkou je třídiagonální hermitovská matice. Není těžké si uvědomit, že matice \mathbf{Q} je v tomto případě horní Hessenbergova a matice \mathbf{R} má nenulové pouze prvky na diagonále a na první a druhé superdiagonále. Vynásobením $\mathbf{R}\mathbf{Q}$ získáme tak opět třídiagonální matici. Této vlastnosti využívá například Lanczosova metoda, kterou si uvedeme později. Výhodou QR algoritmu může například být, že oproti jiným metodám počítá všechna vlastní čísla a vlastní vektory najednou.

4.3.3 Mocninná metoda

Mocninná metoda je iterační metoda určená k výpočtu dominantního vlastního čísla a příslušného vlastního vektoru matice. Zvolíme-li vhodný počáteční vektor \mathbf{v}^0 , bude za splnění určitých podmínek (lze nalézt např. v mé bakalářské práci [3]) posloupnost

$$(\mathbf{v}^n) = (\mathbf{A}^n \mathbf{v}^0) \quad (4.26)$$

konvergovat do invariantního podprostoru příslušného dominantnímu vlastnímu číslu. Z důvodu numerické stability je navíc vhodné v každé iteraci vektor normovat. Dostáváme tak iterační předpis

$$\mathbf{v}^{k+1} = \frac{\mathbf{A} \mathbf{v}^k}{\|\mathbf{A} \mathbf{v}^k\|}. \quad (4.27)$$

Existuje několik situací kdy algoritmus nekonverguje. Jedná se například o špatnou volbu počátečního vektoru \mathbf{v}^0 , kdy jeho složka v invariantním podprostoru dominantního vlastního čísla je nulová. Pak může algoritmus konvergovat k jinému vlastnímu vektoru. Dalším problémem je existence více vlastních čísel s maximální absolutní hodnotou (nejedná se o algebraickou násobnost). V takovém případě algoritmus nekonverguje. Dalším omezením je schopnost vypočítat pouze dominantní vlastní pár. Abychom mohli spočítat i další vlastní čísla a vektory, musíme mocninnou metodu modifikovat. Například lze kombinací posunu a inverze spektra dosáhnout toho, že algoritmus konverguje k vlastnímu číslu nejbližšímu zadané hodnotě σ . Iterační předpis pak vypadá následovně:

$$\mathbf{v}^{k+1} = \frac{(\mathbf{A} - \sigma \mathbf{I})^{-1} \mathbf{v}^k}{\|(\mathbf{A} - \sigma \mathbf{I})^{-1} \mathbf{v}^k\|}. \quad (4.28)$$

Největší překážkou je v tomto případě výpočet inverzní matice. Jedná se nejen o výpočetně náročnou operaci, ale může nastat i problém uložení matice do paměti, poněvadž inverze řídké matice již nemusí být řídká. Existují i další modifikace, např. redukce spektra pomocí ortogonální projekce, kdy se ze spektra matice odstraňují již vypočtená vlastní čísla (viz např. [1]).

4.3.4 Arnoldiho a Lanczosova metoda

Vektory, které dostáváme v jednotlivých iteracích mocninné metody, tvoří tzv. Krylovův podprostor

$$\mathcal{K}_m(\mathbf{A}, \mathbf{v}_0) = \langle \mathbf{v}_0, \mathbf{A}\mathbf{v}_0, \dots, \mathbf{A}^{m-1}\mathbf{v}_0 \rangle. \quad (4.29)$$

Jinak řečeno, Krylovův prostor $\mathcal{K}_m(\mathbf{A}, \mathbf{v}_0)$ je podprostor všech vektorů, které lze zapsat ve tvaru $p(\mathbf{A})\mathbf{v}_0$, kde $p(x)$ je polynom stupně nejvýše $m-1$. Maximální dimenze Krylovova prostoru závisí na volbě počátečního vektoru \mathbf{v}_0 . Jestliže zvolíme \mathbf{v}_0 jako vlastní vektor matice \mathbf{A} , pak je maximální dimenze prostoru \mathcal{K}_m rovna 1. Nejvyšší hodnota, které lze dosáhnout, je počet vlastních čísel matice \mathbf{A} (má-li některé vlastní číslo násobnost vyšší než 1, počítá se jako jedno). Vektor \mathbf{v}_0 , ze kterého lze vytvořit takový podprostor, musí mít nenulovou složku ve všech invariantních podprostorech vlastních vektorů matice \mathbf{A} . Ačkoliv mocninná metoda vytváří prvky Krylovova podprostoru, dále je nijak nevyužívá.

4.3.4.1 Arnoldiho metoda Arnoldiho metoda generuje vektory Krylovova podprostoru a ty ortonormalizuje. Algoritmus Arnoldiho metody je znázorněn jako algoritmus 1. Algoritmus je ukončen v k -té iteraci, je-li vektor \mathbf{w}_k roven nulovému vektoru. Prvky

Algoritmus 1 Arnoldiho metoda

```

Zvol počáteční vektor  $\mathbf{v}_1$ 
for  $j = 1 : m$  do
  for  $i = 1 : j$  do
     $h_{i,j} \leftarrow (\mathbf{A}\mathbf{v}_j, \mathbf{v}_i)$ 
  end for
   $\mathbf{w}_j \leftarrow \mathbf{A}\mathbf{v}_j - \sum_{i=1}^j h_{i,j}\mathbf{v}_i$ 
  if  $\|\mathbf{w}_j\| \neq 0$  then
     $h_{j+1,j} \leftarrow \|\mathbf{w}_j\|$ 
  else
    break
  end if
   $\mathbf{v}_{j+1} \leftarrow \frac{\mathbf{w}_j}{h_{j+1,j}}$ 
end for

```

$h_{i,j}$ tvoří horní Hessenbergovu matici \mathbf{H}_k . Označme \mathbf{V}_k matici, jejíž sloupce tvoří vektory \mathbf{v}_1 až \mathbf{v}_k . Pak platí

$$\mathbf{H}_k = \mathbf{V}_k^H \mathbf{A} \mathbf{V}_k. \quad (4.30)$$

Matice \mathbf{H}_k je tedy reprezentace matice \mathbf{A} v bázi tvořené ortogonálními vektory \mathbf{v}_1 až \mathbf{v}_k . Vlastní čísla matice \mathbf{H}_k odpovídají vlastním číslům matice \mathbf{A} (narozdíl od matice \mathbf{A} mají však všechna vlastní čísla matice \mathbf{H}_k násobnost 1). Vzhledem k tvaru matice \mathbf{H}_k je mnohem snazší vlastní čísla vypočítat. Ve skutečnosti nemusíme nechat algoritmus dojít až do konce. Řekněme, že ukončíme algoritmus po $m < k$ iteracích. Potom vlastní čísla $\lambda_i^{(m)}$ aproximují vlastní čísla matice \mathbf{A} . Tyto hodnoty se nazývají Ritzova vlastní čísla. Těmto vlastním číslům přísluší vlastní vektory $\mathbf{y}_i^{(m)}$. Přenásobením zleva maticí \mathbf{V}_m dostaneme vektory

$$\mathbf{u}_i^{(m)} = \mathbf{V}_m \mathbf{y}_i^{(m)}, \quad (4.31)$$

jež se nazývají Ritzovy vlastní vektory a aproximují vlastní vektory matice \mathbf{A} . S rostoucím m se tyto aproximace zlepšují. Vlastnosti, které jsme si uvedli, platí v případě přesné aritmetiky. V praxi se pro udržení numerické stability a snížení paměťových nároků využívá dvou modifikací. První z nich je použití modifikovaného Gram-Schmidtova ortonormalizačního procesu. Tuto úpravu znázorňuje algoritmus 2. Druhou úpravou je tzv. restart-

Algoritmus 2 Arnolho metoda s modifikovaným ortonormalizačním procesem

Zvol počáteční vektor \mathbf{v}_1

for $j=1:m$ **do**

$\mathbf{w} \leftarrow \mathbf{A} \mathbf{v}_j$

for $i = 1 : j$ **do**

$h_{i,j} \leftarrow (\mathbf{w}, \mathbf{v}_i)$

$\mathbf{w} \leftarrow \mathbf{w} - h_{i,j} \mathbf{v}_i$

end for

if $\|\mathbf{w}\| \neq 0$ **then**

$h_{j+1,j} \leftarrow \|\mathbf{w}\|$

else

break

end if

$\mathbf{v}_{j+1} \leftarrow \frac{\mathbf{w}}{h_{j+1,j}}$

end for

tovaný algoritmus. Při větším počtu iterací jsme totiž nuceni ukládat do paměti všechny předchozí vektory \mathbf{v}_1 až \mathbf{v}_m . Proto je vhodné po m krocích cyklus algoritmu ukončit. Naším cílem je například určit jeden vlastní vektor příslušný vlastnímu číslu nejbližšímu zadané hodnotě. Vypočteme tedy všechna Ritzova vlastní čísla a Ritzovy vlastní vektory matice \mathbf{H}_m a zvolíme ten vektor, jehož vlastní číslo je nejbližší požadované hodnotě. Ten pak vstupuje jako nový počáteční vektor do cyklu algoritmu. Postup je znázorněn jako algoritmus 3. Pokud nás zajímá větší část spektra, například prvních k nejmenších vlastních čísel, lze použít algoritmus IRAM (Implicitly Restarted Arnoldi Method). Ten využívá kombinaci restartování a dalších filtrovacích technik pro zajištění konvergence (viz např. [1]). Tato verze je znázorněna jako algoritmus 4.

Algoritmus 3 Arnolihova metoda s restartem

1. Zvol počáteční vektor \mathbf{v}_1
 2. Proveď m kroků Arnoldiho metody.
 3. Vypočti Ritzovy vlastní vektory a vlastní čísla matice \mathbf{H}_m a zvol požadovaný vektor $\mathbf{u}_i^{(m)}$. Jestliže tento vektor nekonvergoval, opakuj krok 2 s počátečním vektorem $\mathbf{u}_i^{(m)}$, jinak ukonči algoritmus.
-

Algoritmus 4 Algoritmus IRAM

1. Zvol počáteční vektor \mathbf{v}_1
 2. Proveď m kroků Arnoldiho metody. Výstupem jsou matice \mathbf{H}_m , \mathbf{V}_m a vektor \mathbf{v}_{m+1}
 3. Opakuj do dosažení konvergence:

Vypočti Ritzova vlastní čísla $\lambda_i^{(m)}$ matice \mathbf{H}_m .
 Zvol k vlastních čísel dle zadaného kritéria. Tuto množinu označme $\Lambda^{(m)}$
 $\mathbf{u}^H = \mathbf{e}_m^H$
for $(\lambda_i^{(m)} \notin \Lambda^{(m)})$ **do**
 $\mathbf{Q}_i, \mathbf{R}_i \leftarrow$ QR rozklad matice $\mathbf{H}_m - \lambda_i^{(m)} \mathbf{I}$
 $\mathbf{H}_m \leftarrow \mathbf{Q}_i^H \mathbf{H}_m \mathbf{Q}_i$
 $\mathbf{V}_k \leftarrow \mathbf{V}_k \mathbf{Q}_i$
 $\mathbf{u}^H \leftarrow \mathbf{u}^H \mathbf{Q}_i$
end for
 $\mathbf{v}_{k+1} \leftarrow \mathbf{v}_{k+1} + \mathbf{u}^H(k) \mathbf{v}_{m+1}$
 Proveď zbývajících $m - k$ kroků Arnoldiho metody.
-

4.3.4.2 Lanczosova metoda Lanczosova metoda je ve své podstatě Arnoldiho metoda aplikovaná na hermitovské matice. Symetrie matice přináší do algoritmu určité zjednodušení. Řekněme, že se zadanou maticí \mathbf{A} proběhlo m kroků Arnoldiho algoritmu. Pak platí rovnost (4.30). Jelikož jsou sloupce matice \mathbf{V}_m ortogonální, musí být horní Hessenbergova matice \mathbf{H}_m hermitovská. Z toho však nutně plyne, že je třídiagonální s reálnými čísly na diagonále. Když se však podíváme na přepis pro prvky $h_{j+1,j}$, zjistíme, že mimodiagonální prvky jsou rovněž reálná čísla. Matice \mathbf{H}_m je tedy reálná symetrická třídiagonální matice. To však znamená určitou redukci ortonormalizačního procesu. Lanczosova metoda je znázorněna jako algoritmus 5.

Algoritmus 5 Lanczosova metoda

Zvol počáteční vektor \mathbf{v}_1 s normou 1

$\beta_1 \leftarrow 0$

$\mathbf{v}_0 \leftarrow \mathbf{o}$

for $j=1:m$ **do**

$\mathbf{w}_j \leftarrow \mathbf{A}\mathbf{v}_j - \beta_j\mathbf{v}_{j-1}$

$\alpha_j \leftarrow (\mathbf{w}_j, \mathbf{v}_j)$

$\mathbf{w}_j \leftarrow \mathbf{w}_j - \alpha_j\mathbf{v}_j$

$\beta_{j+1} \leftarrow \|\mathbf{w}_j\|$

if $\|\beta_{j+1}\| \neq 0$ **then**

$\mathbf{v}_{j+1} \leftarrow \frac{\mathbf{w}_j}{\beta_{j+1}}$

else

break

end if

end for

Matice \mathbf{H}_m lze zapsat jako

$$\mathbf{H}_m = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_2 & & & \\ \beta_2 & \alpha_2 & \beta_3 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & \beta_{m-1} & \alpha_{m-1} & \beta_m \\ & & & \beta_m & \alpha_m \end{pmatrix}. \quad (4.32)$$

Stejně jako u Arnoldiho metody lze použít Ritzova vlastní čísla a vlastní vektory jako aproximace vlastních čísel a vektorů matice \mathbf{A} . Jelikož je matice \mathbf{H}_m třídiagonální, lze z výhodou využít QR algoritmus. Jak již bylo uvedeno v části 4.3.2, matice v jednotlivých iteracích QR algoritmu zůstává třídiagonální. Problémem Lanczosovy metody může být, že pokud nepočítáme s přesnou aritmetikou, dochází k postupné ztrátě ortogonalita (narozdíl od Arnoldiho metody se totiž neudržuje ortogonalita mezi všemi vektory, ale pouze mezi sousedními). Řešením může být dodatečná ortogonalizace vůči dříve vypočteným vektorům. Dalším řešením může být použití implicitního restartování stejně jako v případě algoritmu IRAM, kdy se navíc můžeme zaměřit na požadovanou část spektra.

5 Vícečásticové elektronické struktury

V následující kapitole se seznámíme s popisem reálných elektronických struktur. Ukážeme si zde několik způsobů, jak lze problém aproximovat. Některé metody budou i naimplementovány a následně budou provedeny simulace jednoduchých částicových systémů.

5.1 Bornova-Oppenheimerova aproximace

Uvažujme systém M nukleonů (atomových jader složených z protonů a neutronů) s protonovými čísly Z_i . U atomových jader nás zajímá především počet protonů, jelikož neutrony nejsou nositeli elektrického náboje. Neutrony neovlivňují elektrické interakce mezi částicemi, zvyšují pouze hmotnost nukleonů. Dále systém obsahuje N elektronů. Příkladem takové soustavy může být například molekula vody s třemi nukleony a deseti elektrony. Částicový systém umístíme do trojrozměrné kartézské souřadné soustavy. Každému nukleonu, resp. elektronu, přiřadíme souřadnici $\mathbf{R}_i = (X_i, Y_i, Z_i)$, resp. $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. Systém je popsán vlnovou funkcí

$$\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (5.1)$$

která je řešením nečasové Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (5.2)$$

s hamiltoniánem

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + V_{nn} + V_{ee} + V_{en}. \quad (5.3)$$

První dva členy představují operátory kinetické energie nukleonů a elektronů a jsou rovny

$$\hat{T}_n = -\sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2 \Delta_{n_i}}{2M_n} \quad \left(= -\sum_{i=1}^M \frac{\Delta_{n_i}}{2} \right), \quad (5.4)$$

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \Delta_{e_i}}{2m} \quad \left(= -\sum_{i=1}^N \frac{\Delta_{e_i}}{2} \right), \quad (5.5)$$

kde M_n představuje hmotnost n -tého nukleonu, m je hmotnost elektronu. Jednotlivé laplaciány zahrnují derivace pouze podle prostorových proměnných, které přísluší dané částici. V závorkách je uveden tvar operátorů, počítáme-li v atomových jednotkách.

Další členy jsou Coulombovy potenciály popisující elektrické síly mezi jednotlivými částicemi. Rozlišují se zde tři interakce, a to elektron-elektron, nukleon-nukleon a elektron-nukleon. Zapišeme je jako

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \in \{1, \dots, M\} \\ i \neq j}} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j\|} \quad \left(= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \in \{1, \dots, M\} \\ i \neq j}} \frac{Z_i Z_j}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j\|} \right), \quad (5.6)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \in \{1, \dots, N\} \\ i \neq j}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \left(= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \in \{1, \dots, N\} \\ i \neq j}} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \right), \quad (5.7)$$

$$V_{en} = - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j\|} \left(= - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j\|} \right), \quad (5.8)$$

kde e označuje elementární elektrický náboj, ϵ_0 je permitivita vakua. Vlastní čísla E představují energie soustavy elektronů a nukleonů.

Bornova-Oppenheimerova aproximace přichází s určitým zjednodušením. Využívá skutečnosti, že hmotnost elektronu je výrazně nižší, než hmotnost nukleonu. Elektrony tedy reagují na změnu souřadnic nukleonů prakticky okamžitě. Nabízí se tak separace proměnných, kdy od sebe částečně oddělíme souřadnice nukleonů a elektronů. Vlnovou funkci pak zapíšeme jako

$$\psi(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{r}}) = \theta(\bar{\mathbf{R}}) \chi(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{r}}). \quad (5.9)$$

Pro přehlednost byly prostorové proměnné přeznačeny. Symbol $\bar{\mathbf{R}}$ zahrnuje všechny prostorové souřadnice nukleonů a $\bar{\mathbf{r}}$ souřadnice elektronů. Rovnice (5.2) přechází v soustavu

$$\left(\hat{T}_e + V_{ee} + V_{en}(\bar{\mathbf{R}}) \right) \chi(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{r}}) = E_e(\bar{\mathbf{R}}) \chi(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{r}}), \quad (5.10)$$

$$\left(\hat{T}_n + V_{nn} + E_e(\bar{\mathbf{R}}) \right) \theta(\bar{\mathbf{R}}) = E \theta(\bar{\mathbf{R}}). \quad (5.11)$$

První rovnice popisuje elektronový obal, druhá rovnice pohyb nukleonů. Řekněme, že chceme určit energii základního stavu systému. Postup řešení je následující:

1. Zafixujeme pozice nukleonů a řešíme první rovnici. Výstupem jsou vlastní čísla E_e . Nejmenší z nich je energie základního stavu elektronového obalu.
2. Postup opakujeme pro různé pozice nukleonů. Získáme tak energie $E_e(\bar{\mathbf{R}})$ které na nich závisí.
3. Energie $E_e(\bar{\mathbf{R}})$ vstupuje jako potenciál do druhé rovnice. Vyřešením této rovnice již získáme minimální energii celého systému E .

Problém, který bude ve zbytku práce řešen, je první krok uvedeného postupu. Rovnice (5.10) je v uvedené podobě numericky prakticky neřešitelná. Příkladem může být systém sestávající z 3 nukleonů a 10 elektronů (např. molekula vody). Tuto soustavu částic uzavřeme do oblasti tvaru kvádra a provedeme diskretizaci. Vlnová funkce χ je funkcí $3 \times 10 = 30$ proměnných. Rozdělením intervalu každé proměnné na pouhých 10 dílků vede na problém s 10^{30} neznámými. V úvahu tak pouze připadají molekuly obsahující jen několik elektronů. Proto je nutné uvažovat další aproximace a jiný přístup k řešení problému. Vzhledem k tomu, že již nebudeme dále uvažovat vlnovou funkci $\theta(\bar{\mathbf{R}})$, přeznačíme funkci $\chi(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{r}})$ na $\psi(\bar{\mathbf{r}})$ a pozice nukleonů budeme brát jako pevné. Symbol E již nebude označovat energii celého systému, ale pouze energii elektronového obalu.

5.2 Hartreeho aproximace

Cílem Hartreeho aproximace je převést původní $3N$ rozměrný problém na soustavu N trojrozměrných problémů. Toho by bylo možné docílit v případě, kdybychom uvažovali vlnovou funkci $\psi(\bar{\mathbf{r}})$ ve tvaru součinu jednočásticových orbitalů, tedy

$$\psi(\bar{\mathbf{r}}) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (5.12)$$

Takto definovaná vlnová funkce se též nazývá Hartreeho vlnová funkce (viz např. [4]). Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{en} \quad (5.13)$$

však takovou separaci proměnných neumožňuje z důvodu přítomnosti členu V_{ee} . Jednou z možností by bylo tento člen vynechat a uvažovat Hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{T}_e + V_{en} = - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_{e_i}}{2} - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j\|}. \quad (5.14)$$

Potom by každý orbital ϕ_k byl řešením rovnice

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_{e_k} - \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k\|} \right) \phi_k(\mathbf{r}_k) = E_{e_k} \phi_k(\mathbf{r}_k). \quad (5.15)$$

Vlnová funkce ψ je pak dána vztahem (5.12) a energii elektronového obalu získáme jako součet

$$E = \sum_{i=1}^N E_{e_i}. \quad (5.16)$$

Takto získané řešení je však příliš vzdálené od reality. Neuvažuje totiž interakce mezi elektrony.

Hartreeho aproximace rovněž využívá Hartreeho vlnovou funkci. Počítá ale s původním hamiltoniánem (5.13). S Hartreeho vlnovou funkcí minimalizuje energii

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (5.17)$$

za splnění normovací podmínky $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Jedná se v podstatě o optimalizační úlohu nalezení minima funkcionálu s omezením ve tvaru rovnosti. Příslušný lagrangián zapíšeme následovně:

$$L = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \lambda (\langle \psi | \psi \rangle - 1), \quad (5.18)$$

kde λ je Lagrangeův multiplikátor. Podmínce optimality odpovídá nulovost variace lagrangiánu, tj. $\delta L = 0$. Podmínka nulovosti variace

$$\delta L = \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{\delta L}{\delta \psi}(\bar{\mathbf{r}}) \delta \psi(\bar{\mathbf{r}}) d^3N \bar{\mathbf{r}} = 0 \quad (5.19)$$

je ekvivalentní podmínke nulovosti funkcionální derivace

$$\frac{\delta L}{\delta \psi} = 0. \quad (5.20)$$

Jelikož je funkce ψ ve tvaru součinu jednotlivých orbitalů, budeme požadovat, aby byla splněna rovnost

$$\forall i \in \{1, \dots, N\} : \frac{\delta L}{\delta \phi_i} = 0. \quad (5.21)$$

Rozepišme si nyní, jak vypadají jednotlivé prvky lagrangiánu. Normovací podmínku $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ nahradíme požadavkem

$$\forall i \in \{1, \dots, N\} : \langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1. \quad (5.22)$$

Namísto jednoho Lagrangeova multiplikátoru budeme uvažovat N multiplikátorů. Druhý člen lagrangiánu pak nahradíme

$$-\sum_{i=1}^n \lambda_i (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1) = -\sum_{i=1}^n \lambda_i \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d^3\mathbf{r}_i - 1 \right). \quad (5.23)$$

Díky linearitě hamiltoniánu jej můžeme rozepsat po jednotlivých operátorech energie. Dostaneme

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle &= - \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \prod_{j=1}^N [\phi_j^*(\mathbf{r}_j)] \Delta_{e_i} \prod_{j=1}^N [\phi_j(\mathbf{r}_j)] \right] d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N = \\ &= - \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \Delta_{e_i} \phi_i(\mathbf{r}_i) d^3\mathbf{r}_i, \end{aligned} \quad (5.24)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | V_{en} | \psi \rangle &= - \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} - \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j\|} \prod_{n=1}^N |\phi_n(\mathbf{r}_n)|^2 d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N = \\ &= - \sum_{j=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j\|} d^3\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (5.25)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \in \{1, \dots, N\} \\ i \neq j}} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} \prod_{n=1}^N |\phi_n(\mathbf{r}_n)|^2 d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N = \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\phi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Zvolme nyní pevné $k \in \{1, \dots, N\}$. Podívejme se, jak vypadá funkcionální derivace lagrangiánu podle ϕ_k . Pro jednotlivé členy dostaneme

$$\left(\frac{\delta}{\delta \phi_k} \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle \right) (\mathbf{r}_k) = -2 \cdot \frac{1}{2} \Delta_{e_k} \phi_k (\mathbf{r}_k), \quad (5.27)$$

$$\left(\frac{\delta}{\delta \phi_k} \langle \psi | V_{en} | \psi \rangle \right) (\mathbf{r}_k) = -2 \cdot \sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k\|} \phi_k (\mathbf{r}_k), \quad (5.28)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta}{\delta \phi_k} \langle \psi | V_{ee} | \psi \rangle \right) (\mathbf{r}_k) &= \frac{\delta}{\delta \phi_k} \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\phi_k (\mathbf{r}_k)|^2 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi_i (\mathbf{r}_i)|^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{r}_k + \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{\sum_{\substack{i \neq j \neq k \\ i < j}} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi_i (\mathbf{r}_i)|^2 |\phi_j (\mathbf{r}_j)|^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{r}_j}_{\text{konst. vzhledem k } \phi_k} \right) = 2 \cdot \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi_i (\mathbf{r}_i)|^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} d^3 \mathbf{r}_i \cdot \phi_k (\mathbf{r}_k), \quad (5.29) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\delta}{\delta \phi_k} \left(- \sum_{i=1}^n \lambda_i (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1) \right) \right) (\mathbf{r}_k) = 2 \lambda_k \phi_k (\mathbf{r}_k). \quad (5.30)$$

Výraz (5.21) lze tedy zapsat následovně:

$$\forall k \in \{1, \dots, N\} :$$

$$\left(\underbrace{-\frac{1}{2} \Delta_{e_k}}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_k\|}}_{V_{en}} + \underbrace{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi_i (\mathbf{r}_i)|^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} d^3 \mathbf{r}_i}_{V_H^k} \right) \phi_k (\mathbf{r}_k) = \lambda_k \phi_k (\mathbf{r}_k). \quad (5.31)$$

Tyto rovnice též nazýváme Hartreeho rovnice (viz [4]). Obdrželi jsme soustavu N úloh na vlastní čísla, jejíž výstupem je N nejmenších vlastních čísel λ_k a příslušných normovaných vlastních funkcí (orbitalů). Operátory \hat{T} , V_{en} na levé straně jsou shodné s operátory zavedenými u Bornovy-Oppenheimerovy aproximace. Nově přibyl tzv. Hartreeho potenciál V_H^k .

5.2.1 Numerické řešení

Při numerickém řešení Hartreeho rovnic narazíme na problém. Hartreeho potenciál totiž v každé rovnici zahrnuje všechny neznámé funkce. Proto je zapotřebí úlohu řešit iteračně. Postup řešení lze shrnout následovně:

1. Volba počáteční N -tice orbitalů ϕ_1, \dots, ϕ_N .
2. Vyřešení N rovnic, kdy do Hartreeho potenciálu vstupují dříve určené orbitály. Výsledkem je N -tice nových orbitalů a vlastních čísel (Lagrangeových multiplikátorů) $\lambda_1, \dots, \lambda_N$.
3. Jestliže je změna vlnových funkcí ϕ_k menší než zadaná tolerance, ukonči algoritmus, jinak opakuj předchozí krok.
4. Vlnová funkce ψ elektronového obalu se vypočte ze vztahu (5.12), energie základního stavu ze vztahu (2.20).

Tato metoda se nazývá iterace selfkonzistentního pole (anglicky *self-consistent field iteration*, zkráceně SCF), viz například [4]. Ačkoliv není Hartreeho aproximace příliš přesná, může posloužit pro určité přiblížení struktury elektronového obalu. Důvodem nepřesnosti je to, že vlnová funkce ψ zadaná vztahem (5.12) nekoresponduje s Pauliho vylučovacím principem (není například splněna antisymetrie vlnové funkce).

5.3 Hartreeho-Fockova aproximace

Hartreeho-Fockova aproximace zahrnuje do vlnové funkce vlastnosti nutné pro správný popis systému fermionů.

5.3.1 Spin

První z vlastností je přidání čtvrté souřadnice, spinu, ke stávajícím třem prostorovým. Spin elektronu může nabývat hodnot $\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$. Zavedeme zde nový vektor souřadnic

$$\mathbf{x}_i = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_i \\ s_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \\ s_i \end{pmatrix} \quad (5.32)$$

Podobně jako v Hartreeho aproximaci jsou zde uvažovány jednočásticové orbitály $\phi_i(\mathbf{r}_i)$. Abychom rozlišili, zda u orbitalu uvažujeme i spin, zavedeme značení pro $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ pro spin-orbital. Vlnovou funkci spin-orbitalu lze zapsat jako

$$\chi_i(\mathbf{x}_i) = \phi_i(\mathbf{r}_i) \sigma_i(s_i). \quad (5.33)$$

Funkce σ je definována pouze v bodech $\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$ a může nabývat jedné ze dvou variant

$$\sigma^\uparrow(s) = \begin{cases} 1, & s = \frac{1}{2}, \\ 0, & s = -\frac{1}{2}, \end{cases} \quad (5.34)$$

$$\sigma^\downarrow(s) = \begin{cases} 0, & s = \frac{1}{2}, \\ 1, & s = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (5.35)$$

v závislosti na spinovém kvantovém čísle daného spin-orbitalu. Vektor souřadnic \mathbf{x}_i všech elektronů budeme dále zapisovat jako $\bar{\mathbf{x}}$.

5.3.2 Slaterův determinant

Druhou vlastností je antisymetrie vlnové funkce. Té lze docílit požadavkem vlnové funkce ve tvaru Slaterova determinantu

$$\psi(\bar{\mathbf{x}}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \cdots & \chi_1(\mathbf{x}_N) \\ \chi_2(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \cdots & \chi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ \chi_N(\mathbf{x}_1) & \chi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (5.36)$$

Dále požadujeme, aby byly spin-orbitály ortogonální. Jelikož jsme k vlnovým funkcím přidali jednu souřadnici, musíme předdefinovat skalární součin:

$$\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = \sum_{s \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}} \sigma_1(s) \sigma_2(s) \int_{\mathbb{R}^3} \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (5.37)$$

Zajímavým pozorováním je, že mají-li dva spin-orbitály různé funkce σ , jsou automaticky ortogonální nezávisle na jejich vlnových funkcích. Pokud jsou funkce σ_1 a σ_2 stejné, pak je k ortogonalitě spin-orbitalů nutná ortogonalita vlnových funkcí.

5.3.3 Minimalizace energie

Další postup je již analogický Hartreeho aproximaci. Požadavkem na minimalizaci energetického funkcionálu $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ dospějeme k soustavě rovnic

$$\forall k \in \{1, \dots, N\} : \left(\underbrace{-\frac{1}{2} \Delta_{e_k}}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_{i=1}^M \frac{Z_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}\|}}_{V_{en}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}\|} d^3\mathbf{r}_i}_{V_H} \right) \phi_k(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r})}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}\|} d^3\mathbf{r} \delta_{\sigma_i \sigma_k} \phi_i(\mathbf{r}_i) = \lambda_k \phi_k(\mathbf{r}), \quad (5.38)$$

kde $\delta_{\sigma_i \sigma_k}$ je Kroneckerova delta funkce. Již nemusíme uvažovat spin-orbitály, pouze jejich vlnové funkce ϕ . Vliv spinu zajišťuje právě delta funkce. Oproti Hartreeho aproximaci

zahrnuje Hartreeho potenciál sumu přes všechny orbitalové indexy. Tento potenciál je tedy pro všechny rovnice stejný. Hartreeho potenciál můžeme zapsat také jako

$$V_H = \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_i)}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}\|} d^3\mathbf{r}_i, \quad (5.39)$$

kde $\rho(\mathbf{r}_i)$ je hustota elektrického náboje a je definována vztahem

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (5.40)$$

V rovnicích přibyl navíc člen, kde je neznámá funkce ϕ_k součástí integrandu. Vyřešením těchto rovnic obdržíme multiplikátory λ_k a orbitaly $\phi_k(\mathbf{r}_k)$. K vypočtení energie elektronového obalu lze použít vztah (2.20). Sestavení vlnové funkce ψ je však velmi náročné, jelikož je ve tvaru determinantu (výsledný výraz obsahuje $N!$ členů). Proto je vhodnější užít následující vztah

$$E = \sum_{i=1}^N \lambda_i - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}_j) \phi_i(\mathbf{r}_j)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} \delta_{\sigma_i \sigma_j} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}_j, \quad (5.41)$$

který je ekvivalentní (viz [4]).

5.3.4 Numerické řešení

Pro vyřešení soustavy (5.38) je nutné použít metodu SCF. I přes zavedení omezené oblasti, na které úlohu řešíme, není prakticky možné použít metodu konečných diferencí. Důvodem je výskyt neznámé v integrandu. Existují sice úpravy, které převedou poslední člen levé strany rovnosti (5.38) na tvar součinu potenciálu a neznámé funkce $V_x^k(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r})$, kde

$$V_x^k(\mathbf{r}) = - \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j(\mathbf{r})}{\phi_k(\mathbf{r})} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}_j) \phi_k(\mathbf{r}_j)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} d^3\mathbf{r}_j \quad (5.42)$$

(viz [4]), tyto úpravy ale vyžadují výskyt orbitalu ve jmenovateli zlomku. Numerické experimenty provedené metodou konečných diferencí se vyznačovaly numerickou nestabilitou a nevedly k řešení. Úloha je prakticky řešitelná Galerkinovou metodou s vhodnou volbou báze (viz [5]). Variační formulaci úlohy dostaneme z podmínky nulovosti variace (5.19) nahrazením variace funkce $\delta\psi(\bar{\mathbf{r}})$ testovací funkcí $v(\bar{\mathbf{r}}) \in V = H_0^1(\Omega)$ a omezením oblasti, na které úlohu řešíme (viz kapitolu 4.2). Na hranici této oblasti je testovací funkce nulová. Variační formulaci pro k -tou funkci můžeme zapsat takto:

$$\begin{cases} \text{Hledám } \phi_k \text{ a minimální } \lambda_k \text{ tak, že } \forall v \in V : \\ a(v, \phi_k) + b(v, \phi_k) + c(v, \phi_k) + d(v, \phi_k) = \lambda_k e(v, \phi_k). \end{cases} \quad (5.43)$$

Jednotlivé hermitovské formy jsou rovny

$$a(v, \phi_k) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla v^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (5.44)$$

$$b(v, \phi_k) = \int_{\Omega} V_{en}(\mathbf{r}) v^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (5.45)$$

$$c(v, \phi_k) = \int_{\Omega} V_H(\mathbf{r}) v^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int_{\Omega} v^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) \sum_{j=1}^N \int_{\Omega} \frac{\tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}_j) \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}_j)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} d^3\mathbf{r}_j d^3\mathbf{r}, \quad (5.46)$$

$$\begin{aligned} d(v, \phi_k) &= \int_{\Omega} V_x^k(\mathbf{r}) v^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \\ &= - \sum_{j=1}^N \int_{\Omega} v^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_j(\mathbf{r}) \delta_{\sigma_k \sigma_j} \int_{\Omega} \frac{\tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}_j) \phi_k(\mathbf{r}_j)}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j\|} d^3\mathbf{r}_j d^3\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (5.47)$$

$$e(v, \phi_k) = \int_{\Omega} v^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (5.48)$$

Symbolem \sim jsou označeny orbitály, které získáme z předchozí iterace SCF metody (resp. z počáteční aproximace).

5.3.5 Roothaanovy rovnice

Roothaanovy rovnice představují aplikaci Galerkinovy metody na výše uvedenou variační formulaci. Zvolme podprostor prostoru testovacích funkcí s N_b normovanými báзовými funkcemi $\mu_1(\mathbf{r}), \dots, \mu_{N_b}(\mathbf{r})$. Tyto báзовé funkce obecně nejsou ortogonální. Abychom nemuseli používat nové značení, bude do konce podkapitoly symbol ϕ_i značit projekci i -tého orbitalu do tohoto podprostoru. Potom lze projekci orbitalu zapsat jako

$$\forall i \in \{1, \dots, N\} \quad \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_b} c_{ji} \mu_j(\mathbf{r}). \quad (5.49)$$

Koeficienty c_{ji} zapišme do matice $\mathbf{C} \in \mathbb{R}^{N_b \times N}$. Zvolme jako testovací funkci libovolnou báзовou funkci $\mu_k(\mathbf{r})$ a dosadíme do variační formulace za každý orbital vztah (5.49). Dostaneme soustavu rovnic

$$\begin{aligned} \forall i \in \{1, \dots, N_b\}, \forall k \in \{1, \dots, N\} \quad & a \left(\mu_i, \sum_{j=1}^{N_b} c_{jk} \mu_j \right) + b \left(\mu_i, \sum_{j=1}^{N_b} c_{jk} \mu_j \right) + \\ & + c \left(\mu_i, \sum_{j=1}^{N_b} c_{jk} \mu_j \right) + d \left(\mu_i, \sum_{j=1}^{N_b} c_{jk} \mu_j \right) = \lambda_k e \left(\mu_i, \sum_{j=1}^{N_b} c_{jk} \mu_j \right), \end{aligned} \quad (5.50)$$

což lze upravit na

$$\forall i \in \{1, \dots, N_b\}, \forall k \in \{1, \dots, N\} :$$

$$\sum_{j=1}^{N_b} c_{jk} (a(\mu_i, \mu_j) + b(\mu_i, \mu_j) + c(\mu_i, \mu_j) + d(\mu_i, \mu_j)) = \lambda_k \sum_{j=1}^{N_b} c_{jk} e(\mu_i, \mu_j). \quad (5.51)$$

Tuto soustavu lze zapsat maticově. Pravou stranu můžeme upravit do tvaru $\mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{\Lambda}$, kde prvky matice $\mathbf{S} \in \mathbb{R}^{N_b \times N_b}$ jsou $s_{ij} = e(\mu_i, \mu_j)$, $\mathbf{\Lambda} \in \mathbb{R}^{N \times N}$ je diagonální matice, jejíž prvky na diagonále multiplikátory λ_k . Levou stranu lze zapsat jako $\mathbf{F}\mathbf{C}$. Při sestavování Fockovy matice $\mathbf{F} \in \mathbb{R}^{N_b \times N_b}$ musíme znát všechny orbitály, konkrétně jejich souřadnice v daném poprostoru. Matice \mathbf{F} proto závisí na matici \mathbf{C} (nebudeme zde odvozovat její sestavení, lze jej nalézt např. v [5]). Tuto závislost označme $\mathbf{F}(\mathbf{C})$. Celou rovnici pak zapíšeme jako

$$\mathbf{F}(\mathbf{C}) \mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{\Lambda}. \quad (5.52)$$

Jedná se o nelineární zobecněný problém na vlastní čísla. Problém lze linearizovat a řešit metodou SCF. Linearizovaný problém má tvar

$$\mathbf{F}(\mathbf{C}_{k-1}) \mathbf{C}_k = \mathbf{S}\mathbf{C}_k \mathbf{\Lambda}, \quad (5.53)$$

kde matice \mathbf{C}_{k-1} je výstupem předchozí iterace. Matice \mathbf{C}_k je neznámá, která po výpočtu vstupuje do další iterace. Pro realizaci algoritmu je nutné zvolit počáteční aproximaci \mathbf{C}_0 . Jako базовé funkce se nabízí např. MKP báze, Gaussovy orbitály či Slaterovy orbitály (viz [9],[10]). V případě použití báze orbitalů lze jako počáteční aproximaci zvolit některé базовé funkce. Matice \mathbf{C}_0 pak obsahuje pouze jedničky (v každém sloupci jednu) a nuly. Sestavení matice \mathbf{F} je výpočetně náročná operace (složitosti $O(n^4)$), protože při výpočtu je nutné numericky počítat dvojné integrály přes celou oblast. Pro zefektivnění výpočtu mohou být použity např. tenzorové aproximace (viz. [5]).

5.4 DFT - Teorie funkcionálu hustoty

Teorie funkcionálu hustoty (anglicky *Density Functional Theory*, zkráceně DFT) je dalším z přístupů, jak numericky modelovat elektronické struktury. Do popředí zde vstupuje elektronová hustota náboje definovaná jako

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \sum_{s_1 \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}} \cdots \sum_{s_N \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}} N \int_{\mathbb{R}^3} \cdots \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\bar{\mathbf{x}})|^2 d^3\mathbf{r}_2 \cdots d^3\mathbf{r}_N. \quad (5.54)$$

DFT se opírá o dvě věty, které uvedli a dokázali ve svém článku [6] P. Hohenberg a W. Kohn. Jejich znění je následující:

Věta 5.1 *Hamiltonián \hat{H} (konkrétně potenciál V_{en} až na konstantu), je jednoznačně určen elektronovou hustotou náboje $\rho(\mathbf{r})$.*

Důsledek 1 *Elektronová energie E je funkcionálem hustoty ρ .*

Věta 5.2 *Předpokládejme, že potenciálu V_{en} náleží hustota $\rho_0(\mathbf{r})$. Potom ρ_0 lze nalézt minimalizací energetického funkcionálu $E(\rho)$.*

Z definice elektronové hustoty je patrné, že známe-li vlnovou funkci základního stavu, jsme schopni jednoznačně určit hustotu ρ_0 . Z výše uvedených vět však plyne i opačná implikace. Zobrazení, které vlnové funkci základního stavu přiřadí hustotu je tedy bijekcí. Principem DFT je nahrazení systému interagujících elektronů pohybujících se v oblasti s potenciálem V_{en} systémem na sobě nezávislých částic v oblasti s modifikovaným potenciálem, přičemž energie i hustoty základního stavu jsou u obou systémů stejné. Energetický funkcionál plynoucí z Bornovy-Oppenheimerovy aproximace můžeme zapsat jako

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{en}(\rho). \quad (5.55)$$

Třetí člen jako funkcionál hustoty jsme schopni vyjádřit předpisem

$$E_{en}(\rho) = \int_{\mathbb{R}^3} V_{en}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (5.56)$$

Zbývající členy nahradíme a dostaneme vztah

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho). \quad (5.57)$$

Funkcionál T_s představuje kinetickou energii neinteragujících částic, funkcionál E_H souvisí s Hartreeho potenciálem (coulombovská interakce, která závisí na hustotě elektrického náboje). Poslední funkcionál E_{xc} (anglicky *exchange-correlation energy*) v sobě zahrnuje rozdíl mezi interagujícím a neinteragujícím systémem částic, výměnnou-korelační energii, a je roven

$$E_{xc}(\rho) = (T(\rho) - T_s(\rho)) + (E_{ee}(\rho) - E_H(\rho)). \quad (5.58)$$

Poněvadž uvažujeme soustavu neinteragujících částic v potenciálovém poli, můžeme hustotu ρ vypočítat ze vztahu

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (5.59)$$

kde ϕ_i jsou jednočásticové orbitály. Nejedná se však o reálné orbitály systému interagujících částic, ale o orbitály neinteragujícího systému generujícího shodnou hustotu základního stavu. Naším cílem je minimalizovat funkcionál $E(\rho)$ s omezující podmínkou

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N. \quad (5.60)$$

Variací příslušného lagrangiánu vzhledem k orbitalům obdržíme Kohnovu-Shamovu rovnici

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(r) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \lambda_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (5.61)$$

Výměnný-korelační (anglicky *exchange*) potenciál na levé straně rovnosti je dán vztahem

$$V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho}. \quad (5.62)$$

5.4.1 Aproximace E_{xc}

Funkcionál E_{xc} je sice univerzálním funkcionálem pro všechny systémy N elektronů (nezávisí na počtu ani rozmístění nukleonů), ale není znám jeho analytický předpis. Proto je potřeba jej aproximovat.

5.4.1.1 LDA Asi nejjednodušší je aproximace lokální hustoty (anglicky *Local Density Approximation*, zkráceně LDA). Ta vyjadřuje funkcionál E_{xc} jako

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (5.63)$$

přičemž \mathcal{E}_{xc} označuje hustotu výměnné-korelační energie homogenního elektronového plynu (anglicky též *uniform electron gas, jellium*, zkráceně UEG). Výměnnou-korelační energii můžeme rozdělit na součet výměnné a korelační energie

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = E_x(\rho(\mathbf{r})) + E_c(\rho(\mathbf{r})). \quad (5.64)$$

Pro funkcionál výměnné energie UEG známe analytický předpis

$$E_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_{\mathbb{R}^3} (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{4}{3}} d^3\mathbf{r}. \quad (5.65)$$

Příslušný potenciál je pak roven

$$V_x(\rho) = - \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.66)$$

Co se týče funkcionálu korelační energie, zde není znám analytický předpis. Pro určení přibližné závislosti korelační energie na hustotě náboje byly provedeny kvantové Monte Carlo simulace homogenního elektronového plynu. Uved'me zde několik aproximací korelačního potenciálu:

- Násobek výměnného potenciálu

$$V_c(\rho) = \left(1 - \frac{3}{2} \alpha \right) V_x(\rho), \quad (5.67)$$

kde $\alpha \in \mathbb{R}$. Zvolit lze např. $\alpha = 1$. Při volbě $\alpha = \frac{2}{3}$ není korelační potenciál vůbec uvažován.

- Wignerova interpolace

$$V_c(\rho) = \frac{a \left(\frac{4}{3} \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} + b \right)}{2 \left(\left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} + b \right)^2}, \quad (5.68)$$

kde $a = -0,875529$, $b = 7,8$ jsou konstanty.

- Hedinova-Lundqvistova aproximace

$$V_c(\rho) = -\frac{c}{2} \ln \left(1 + \frac{1}{a} \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \right), \quad (5.69)$$

kde $a = \frac{1}{21}$, $c = 0,045$ jsou konstanty.

- Ceperleyho-Alderova aproximace

$$V_c(\rho) = \begin{cases} \frac{g \left(1 + \frac{7}{6} b_1 \sqrt{r(\rho)} + \frac{4}{3} b_2 r(\rho) \right)}{2 \left(1 + b_1 \sqrt{r(\rho)} + b_2 r(\rho) \right)^2}, & 0 < \rho \leq \frac{3}{4\pi}; \\ \frac{1}{2} \left(c_1 \ln(r(\rho)) + \left(c_2 - \frac{c_1}{3} \right) + \frac{2}{3} c_3 r(\rho) \ln(r(\rho)) + \frac{1}{3} (2c_4 - c_3) r(\rho) \right), & \rho > \frac{3}{4\pi}; \end{cases} \quad (5.70)$$

kde

$$r(\rho) = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5.71)$$

konstanty jsou uvedeny v následující tabulce.

konstanta	hodnota
g	$-0,2846$
b_1	$1,0529$
b_2	$0,3334$
c_1	$0,0622$
c_2	$-0,096$
c_3	$0,004$
c_4	$-0,0232$

Tabulka 5: Konstanty Ceperleyho-Alderovy aproximace

Uvedené a další aproximace lze nalézt např. v [7], [8].

5.4.1.2 LSDA a další aproximace Hustotu výměnné-korelační energie homogenního elektronového plynu \mathcal{E}_{xc} jsme doposud uvažovali pouze jako funkci elektronové hustoty ρ . Existují však aproximace, které uvažují další argumenty hustoty energie (viz [11]). Například aproximace lokální spinové hustoty (anglicky *Local Spin Density Approximation*, zkráceně LSDA) uvažuje kromě elektronové hustoty také spin dané částice. Celková hustota je pak rovna $\rho = \rho^\uparrow + \rho^\downarrow$, tedy součtu elektronové hustoty náboje elektronů se spinem $\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$. Dalším argumentem výměnné-korelační energie může být gradient funkce. Pak hovoříme o zobecněné gradientové aproximaci (anglicky *Generalized Gradient Approximation*, zkráceně GGA). Nutno poznamenat, že s rostoucím počtem argumentů \mathcal{E}_{xc} roste přesnost výpočtu, avšak za cenu vyšší výpočetní náročnosti.

5.4.2 Energie základního stavu

Po výpočtu hustoty ρ a multiplikátorů λ_i zbývá určit hodnotu energie základního stavu elektronového obalu. Tu lze vypočítat ze vztahu

$$E = \sum_{i=1}^N \lambda_i - \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) (\mathcal{E}_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))) d^3\mathbf{r}, \quad (5.72)$$

(viz [4]). Hodnota energie je pouze přibližná, jelikož výměnný-korelační potenciál byl v Kohnově-Shamově rovnici aproximován.

5.4.3 Numerické řešení

Pro vyřešení Kohnovy-Shamovy rovnice se nabízí použít metodu SCF. Postup výpočtu lze zapsat následovně

1. Volba počáteční N -tice orbitalů ϕ_1, \dots, ϕ_N , výpočet hustoty náboje ze vztahu (5.59).
2. Vyřešení Kohnovy-Shamovy rovnice. Do potenciálů vstupuje hustota z předchozího kroku. Výstupem je prvních N vlastních čísel $\lambda_1, \dots, \lambda_N$ a příslušné vlastní funkce ϕ_1, \dots, ϕ_N . Z těch se určí nová hustota ρ .

3. Jestliže je změna hustoty náboje menší než zadaná tolerance, ukonči algoritmus, jinak opakuj předchozí krok.
4. Výslednou energii základního stavu určíme ze vztahu (5.72).

Aproximace LDA neuvažuje spin elektronu, přesto jej lze do výpočtu zahrnout. Každý orbital může být ve skutečnosti obsazen dvěma elektrony s opačným spinem. To zajistíme tak, že každý vypočtený orbital z Kohnovy-Shamovy rovnice počítáme dvakrát. Tato metoda je použitelná pro molekuly s plně zaplněnými elektronovými obaly. Pro přesnější popis je vhodné použít LSDA (zvláště při neúplně zaplněných orbitalech), kdy se v kroku 2 výpočtu zároveň řeší dvě Kohnovy-Shamovy rovnice. Z první rovnice pak dostaneme novou sadu orbitalů s kladným spinem, z druhé rovnice orbitaly se záporným spinem. K výpočtu výměnného-korelačního potenciálu se v každé rovnici využívá hustot obou sad orbitalů.

6 Implementace

V závěrečné kapitole se budeme věnovat implementaci vybraných metod z uvedených v kapitole předchozí. Implementace bude testována na příkladech zahrnujících několik jednoduchých molekul. Dále zde budou uvedeny problémy, ke kterým při implementaci došlo, a jejich řešení.

6.1 Zvolené metody

Pro numerické výpočty byly v Matlabu naimplementovány Hartreeho metoda a DFT. Metody porovnáme na jednoduchých systémech částic. Na složitější systémy o více částicích aplikujeme pouze metodu DFT, jelikož se zde Hartreeho metoda příliš odchyluje od reality (nerespektování Pauliho vylučovacího principu, apod.). Pro diskretizaci byly použity metody konečných diferencí vyšších řádů. Všechny úlohy se řešily na omezené oblasti s homogenními Dirichletovými okrajovými podmínkami. Pro metodu konečných diferencí je nejjednodušší oblast tvaru kvádru. Hodnoty energie základního stavu a příslušných vlnových funkcí (či elektronové hustoty) je ve všech případech dosaženo SCF přístupem. U DFT je využita aproximace výměnného-korelačního potenciálu pomocí LDA. Není zde přímo zahrnut spin, nicméně pro splnění Pauliho vylučovacího principu je každý orbital započten dvakrát.

6.1.1 Metoda konečných diferencí

Diskretizací rovnic (5.31), (5.61) dostáváme úlohu na výpočet vlastních čísel v základním tvaru

$$\mathbf{H}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}, \quad (6.1)$$

kde $\mathbf{H} \in \mathbb{C}^{m \cdot n \cdot l \times m \cdot n \cdot l}$ je matice diskretizovaného operátoru na levé straně rovnice (m, n, l udávají počet dílků ve směru souřadných os), $\mathbf{v} \in \mathbb{C}^{m \cdot n \cdot l}$ je vektor obsahující hodnoty vlnové funkce orbitalu v bodech diskretizace (tyto vlastní vektory normujeme stejně jako v kapitole 3, tedy euklidovskou normou na 1 a následným vydělením $\sqrt{h_x h_y h_z}$). U Hartreeho metody řešíme v jedné iteraci SCF N úloh na vlastní čísla. Každá úloha má svou vlastní matici \mathbf{H}_i a jejím výsledkem je nejmenší vlastní číslo λ a příslušný vlastní vektor. Naproti tomu u DFT řešíme v každé iteraci pouze jednu úlohu na vlastní čísla. Výsledkem je vždy $\frac{N}{2}$ nejmenších vlastních čísel λ a vlastních vektorů. Podívejme se nyní na sestavení matice \mathbf{H} .

6.1.1.1 Hartreeho metoda Matice \mathbf{H}_i pro i -tou částici v případě Hartreeho metody můžeme zapsat následovně:

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{L} + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_H^i. \quad (6.2)$$

Matice \mathbf{L} je matice diskretizovaného laplaciánu přenásobeného $-\frac{1}{2}$. Sestavení této matice jsme si uvedli v kapitole 4.1. Je vhodné volit matici metody vyššího řádu. Je tak

zajištěna lepší aproximace laplaciánu. Zbylé matice jsou diagonální, kdy prvky na diagonále jsou hodnoty příslušného potenciálu v bodech sítě. Zde narážíme na první problémy s implementací. Vzhledem k tomu, že se ve jmenovateli potenciálu V_{en} vyskytuje výraz $\|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}\|$, může se stát, že bychom pro některé prvky matice museli dělit nulou. Abychom tomuto problému předešli, je třeba dbát na správné umístění nukleonů v diskretizované oblasti. Jejich umístěním mimo body diskretizace se případným singularitám vyhneme. V ideálním případě se nukleon nachází ve středu krychle dané osmi sousedními uzly diskretizace. Abychom před spuštěním algoritmu při zvoleném kroku h nemuseli ručně přepočítávat souřadnice, je vhodné na začátku algoritmu naimplementovat automatickou korekci pozice každého nukleonu k nejbližšímu středu uzlové krychle. Výhodou je, že s rostoucím počtem uzlů dochází k menší změně pozice nukleonu, ale zároveň by měla zůstat zachována určitá stabilita díky zaručené největší možné vzdálenosti od uzlů. Na obdobný problém narážíme u Hartreeho potenciálu. Zde je nutné pro každý bod diskretizace \mathbf{r}_k vypočítat numericky integrál

$$\int_{\Omega} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} d^3\mathbf{r}_i \quad (6.3)$$

Nejjednodušší je integrace pomocí složeného obdélníkového pravidla, kdy se vysčítají hodnoty integrandu v bodech diskretizace. Výsledek se přenásobí integračním elementem $h_x \cdot h_y \cdot h_z$. Pro každý prvek diagonály matice \mathbf{V}_H^i je jeden člen celkové sumy s nulovým jmenovatelem (integrujeme funkci se singularitou v bodě \mathbf{r}_k). Bohužel už nelze použít stejné řešení jako u předchozí matice, musíme zvolit jiný postup. Zde nám pomůže analytický výpočet integrálu z pomocné funkce

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{\|\mathbf{r}\|}. \quad (6.4)$$

Označme Ω_s kvádr s vrcholy v diskretizačních uzlech obsahující singularitu. Protože jsou vlnové funkce orbitalů spojitě, provedeme odhad

$$\int_{\Omega_s} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} d^3\mathbf{r}_i \approx \int_{\Omega_s} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \frac{|\phi_i(\mathbf{r}_k)|^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} d^3\mathbf{r}_i = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N |\phi_i(\mathbf{r}_k)|^2 \int_{\Omega_s} \frac{1}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k\|} d^3\mathbf{r}_i. \quad (6.5)$$

Pro jednoduchost uvažujme ekvidistanční dělení oblasti s krokem h . Prakticky nás zajímá hodnota integrálu (6.5) přes krychli o velikosti hrany h , v jejímž středu se nachází singularita. Ačkoliv je integrace pomocné funkce přes oblast krychle komplikovaná, pomůžeme si integrací přes kouli opsanou Ω_{ko} a vepsanou Ω_{kv} této krychli. Tyto integrály jsou rovny

$$\int_{\Omega_{ko}} \frac{1}{\|\mathbf{r}\|} d^3\mathbf{r} = \frac{3\pi}{2} h^2, \quad (6.6)$$

$$\int_{\Omega_{kv}} \frac{1}{\|\mathbf{r}\|} d^3\mathbf{r} = \frac{\pi}{2} h^2, \quad (6.7)$$

Hodnota integrálu přes krychli se nachází mezi těmito dvěma hodnotami. Pro aproximaci integrálu přes krychli tedy zvolíme hodnotu $\frac{3\pi}{4}h^2$. Výsledný odhad integrálu (6.5) je pak roven

$$\frac{3h^2\pi}{4} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N |\phi_i(\mathbf{r}_k)|^2. \quad (6.8)$$

6.1.1.2 DFT U DFT má matice \mathbf{H} tvar

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{L} + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_H + \mathbf{V}_{xc}. \quad (6.9)$$

První tři matice sestavíme stejně jako v přechozím odstavci s tím rozdílem, že v integrandu Hartreeho potenciálu je součet přes všechny orbitály. Přibývá zde ještě jedna diagonální matice \mathbf{V}_{xc} s hodnotami LDA aproximace výměnného-korelačního potenciálu v bodech sítě.

6.1.2 Výpočet

K výpočtu vlastních čísel a vlastních vektorů je nejvhodnější Lanczosova metoda uvedena v kapitole 4.3.4. Jako počáteční aproximace jsou zvoleny orbitály elektronového obalu atomu vodíku, jejichž analytický předpis je znám (viz [2]), a které jsou modifikované pro nukleon s protonovým číslem Z . Grafy vybraných orbitalů jsou zobrazeny v příloze D. Po výpočtu se aktualizuje sada orbitalů, vypočte se hodnota energie elektronového obalu (vztahy (5.12), (5.72)) a pokračuje se další iterací SCF. Pro rychlejší výpočet je v algoritmech použita zabudovaná funkce Matlabu `eigs()`. Zdrojové kódy Hartreeho metody a DFT jsou uvedeny v příloze B.

6.1.3 Problémy s konvergencí

Při DFT výpočtech občas dochází k situaci, kdy algoritmus nekonverguje k řešení, ale dochází k oscilaci mezi různými stavy. Řešením je do algoritmu zavést určitou setrvačnost, tedy vliv předchozích iterací. Namísto přímého nahrazení hustoty z předchozí iterace ρ^{k-1} hustotou vypočtenou ρ^k se nová hustota určí ze vztahu

$$\alpha \rho^k + (1 - \alpha) \rho^{k-1}, \quad (6.10)$$

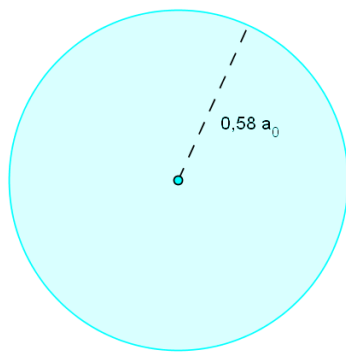
kde $\alpha \in (0, 1)$ je koeficient vlivu předchozí iterace. Při α blízké 0 se zpomalí konvergence. Naproti tomu může při hodnotě α blízké 1 docházet k výše uvedeným oscilacím. Jako vhodná se v experimentech ukázala hodnota koeficientu rovná $\frac{1}{2}$.

6.2 Výsledky výpočtů

U vybraných částicových systémů otestujeme naimplementované algoritmy. Zaměříme se na výslednou elektronovou hustotu a energii. Vypočtená energie E není celkovou energií molekuly, ale pouze energií elektronového obalu. Pro výpočet celkové energie by bylo zapotřebí navíc vyřešit Schrödingerovu rovnici pro nukleony (viz Bornovu-Oppenheimerovu aproximaci - kapitola 5.1).

6.2.1 Atom helia

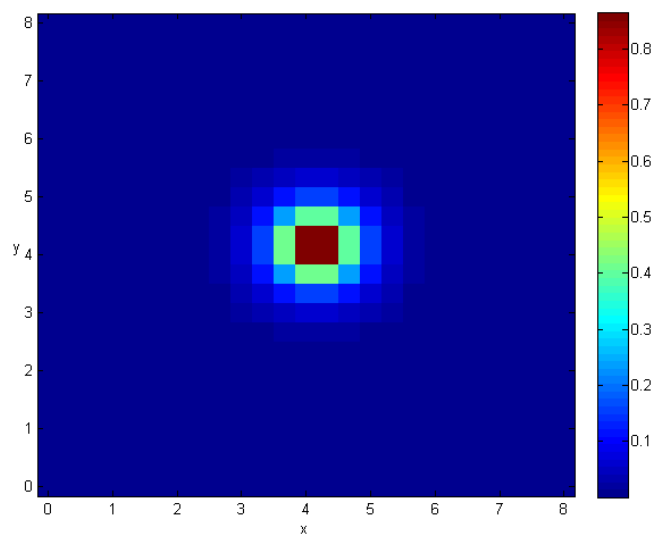
Atom helia se skládá z jednoho atomového jádra s protonovým číslem $Z_1 = 2$ a dvou elektronů. Soustava je znázorněna na následujícím obrázku. Jedná se o řez atomem a v okolí nukleonu je vyznačena oblast s nejvyšší pravděpodobností výskytu elektronu.



Obrázek 9: Atom helia

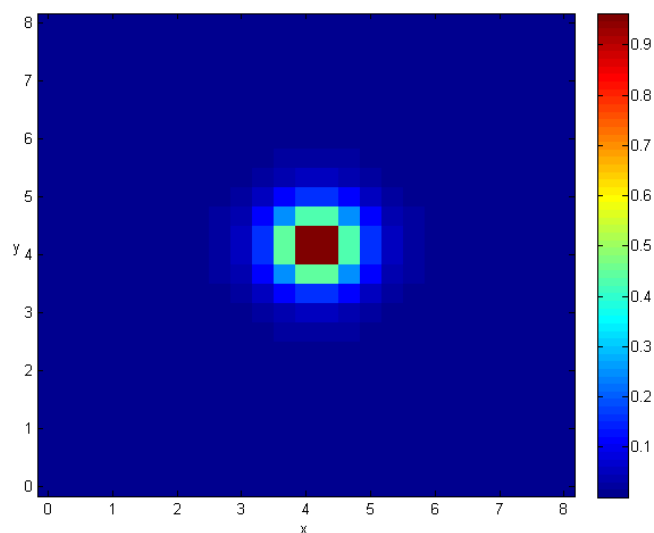
Proved'me nyní numerický výpočet elektronového obalu atomu. Jako výpočetní oblast zvolme krychli o straně 8 s hranami rovnoběžnými se souřadnými osami a jedním vrcholem v počátku. Souřadnice nukleonu jsou $[4; 4; 4]$. Pro výpočet použijeme jak Hartreeho metodu, tak metodu DFT. Krok diskretizace je roven 0,333, takže oblast bude pokryta $25^3 = 15625$ uzly. Výpočet ukončíme po 10 SCF iteracích. Pro srovnání, skutečná hodnota energie základního stavu atomu helia je rovna $-2,902 E_H$ (viz [12]).

6.2.1.1 Hartreeho aproximace Výsledná hodnota energie elektronového obalu je rovna $E = -2,5310 E_H$. Na obrázku 10 je znázorněna elektronová hustota v horizontálním řezu procházejícím středem atomu.



Obrázek 10: Hartreeho aproximace elektronové hustoty atomu helia

6.2.1.2 DFT V případě DFT byl navíc zvolen koeficient vlivu předchozí iterace $\alpha = 0,5$ a aproximace korelačního potenciálu násobkem výměnného potenciálu. Výsledná hodnota energie elektronového obalu je rovna $E = -2,8050 E_H$. Na obrázku 11 je znázorněna elektronová hustota v horizontálním řezu procházejícím středem atomu.

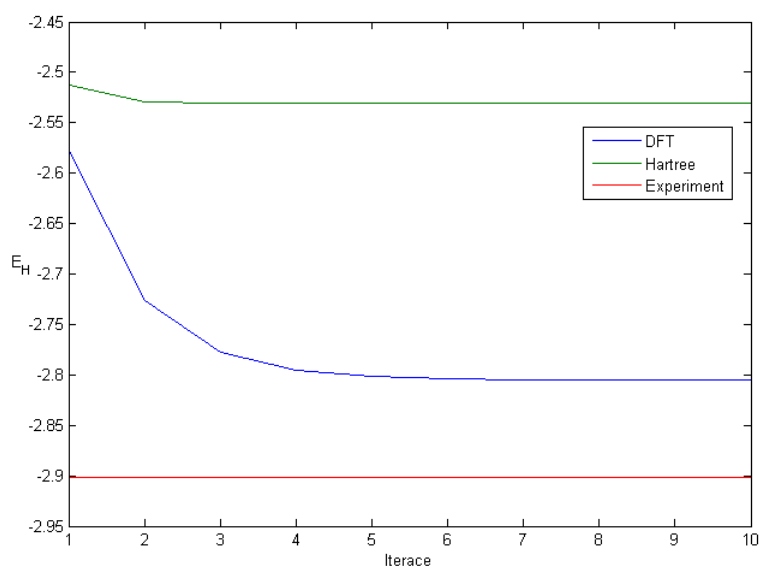


Obrázek 11: DFT aproximace elektronové hustoty atomu helia

6.2.1.3 Srovnání metod Následující tabulka a graf srovnávají konvergenci energie elektronového obalu.

Iterace	Hartree	DFT
1	-2,2123	-2,5771
2	-2,5296	-2,7264
3	-2,5309	-2,7778
4	-2,5309	-2,7956
5	-2,5310	-2,8018
6	-2,5310	-2,8040
7	-2,5310	-2,8047
8	-2,5310	-2,8049
9	-2,5310	-2,8050
10	-2,5310	-2,8050

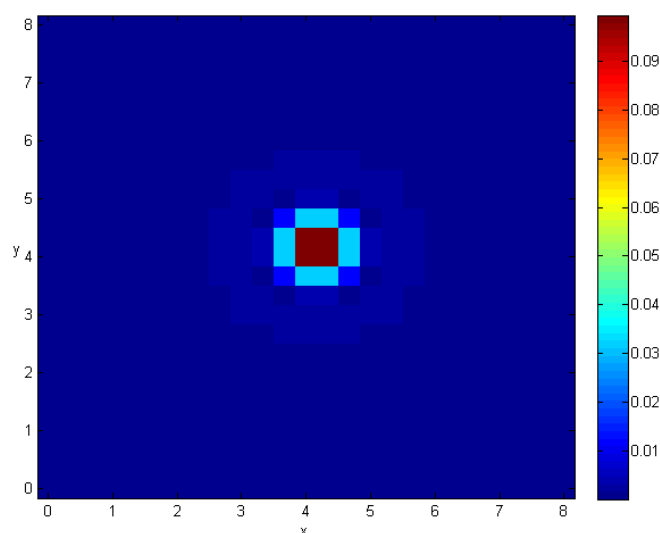
Tabulka 6: Srovnání konvergence energie u Hartreeho metody a DFT při výpočtu elektronové energie atomu helia



Obrázek 12: Srovnání konvergence energie u Hartreeho metody a DFT při výpočtu elektronové energie atomu helia

Z grafu je patrné, že konvergence Hartreeho metody byla rychlejší co do počtu iterací, naopak DFT se více přiblížilo experimentální hodnotě. Dle předpokladu jsou obě vypočtené hodnoty energie vyšší, než skutečná hodnota. Energie je totiž minimalizována vždy vzhledem k omezující podmínce, a není tak dosaženo globálního minima. Odlišnou

povahu Hartreeho a DFT metody lze pozorovat na následujícím obrázku, jenž zobrazuje absolutní hodnotu rozdílu hustot. Vyobrazen je opět horizontální řez středem atomu.

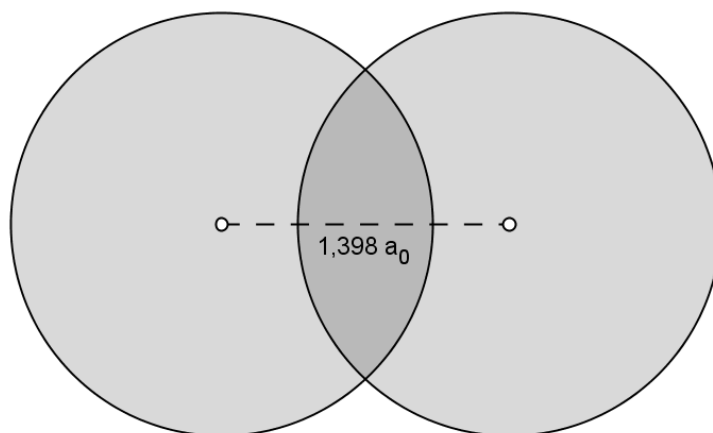


Obrázek 13: Absolutní hodnota rozdílu hustot v horizontálním řezu

Další obrázky výsledných elektronových hustot jsou uvedeny v příloze E.

6.2.2 Molekula vodíku

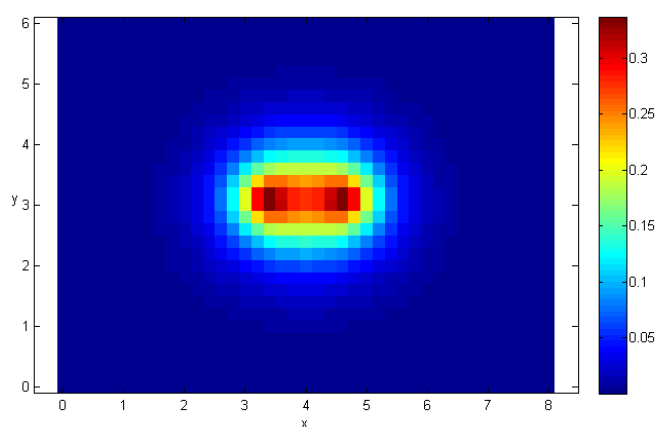
Molekula vodíku se skládá ze dvou atomů vodíku. Částicový systém tvoří dvě atomová jádra s protonovými čísly $Z_1 = Z_2 = 1$ a dva elektrony. Vzdálenost mezi atomovými jádry je $1,398 a_0$. Soustava je znázorněna na následujícím obrázku.



Obrázek 14: Molekula vodíku

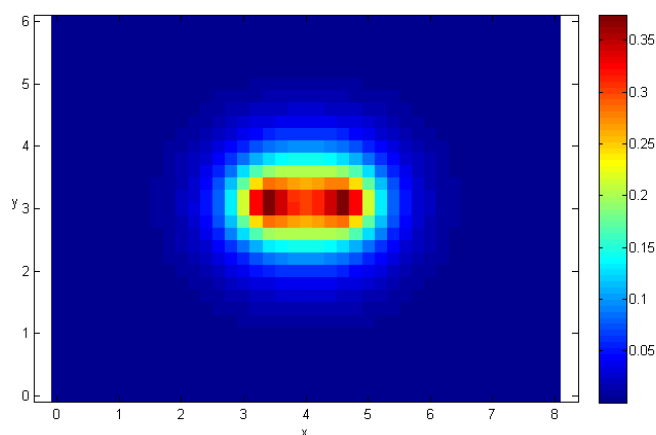
Následuje numerický výpočet elektronické struktury molekuly. Jako výpočetní oblast zvolme kvádr o stranách $8 \times 6 \times 6$ s hranami rovnoběžnými se souřadnými osami a jedním vrcholem v počátku. Souřadnice nukleonů jsou $[3, 287; 3; 3]$ a $[4, 713; 3; 3]$. Pro výpočet použijeme jak Hartreeho metodu, tak metodu DFT. Krok diskretizace je roven 0, 2, takže oblast bude pokryta $41 \times 31 \times 31 = 39401$ uzly. Výpočet ukončíme po 10 SCF iteracích. Skutečná hodnota energie základního stavu molekuly vodíku je přibližně rovna $-2,17 E_H$ (viz [13]).

6.2.2.1 Hartreeho aproximace Výsledná hodnota energie elektronového obalu je rovna $E = -1,7938 E_H$. Na obrázku 15 je znázorněna elektronová hustota v horizontálním řezu procházejícím molekulou, přičemž podélná osa molekuly leží v rovině řezu.



Obrázek 15: Hartreeho aproximace elektronové hustoty molekuly vodíku

6.2.2.2 DFT V případě DFT byl stejně jako u atomu helia zvolen koeficient vlivu předchozí iterace $\alpha = 0,5$ a aproximace korelačního potenciálu násobkem výměnného potenciálu. Výsledná hodnota energie elektronového obalu je rovna $E = -1,9982 E_H$. Na obrázku 16 je znázorněna elektronová hustota v horizontálním řezu procházejícím molekulou.

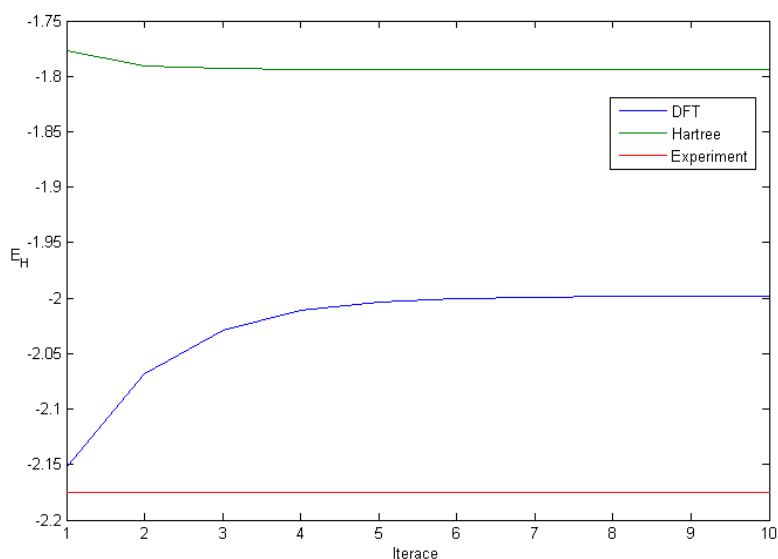


Obrázek 16: DFT aproximace elektronové hustoty molekuly vodíku

6.2.2.3 Srovnání metod Následující tabulka a graf srovnávají konvergenci energie elektronické struktury molekuly vodíku.

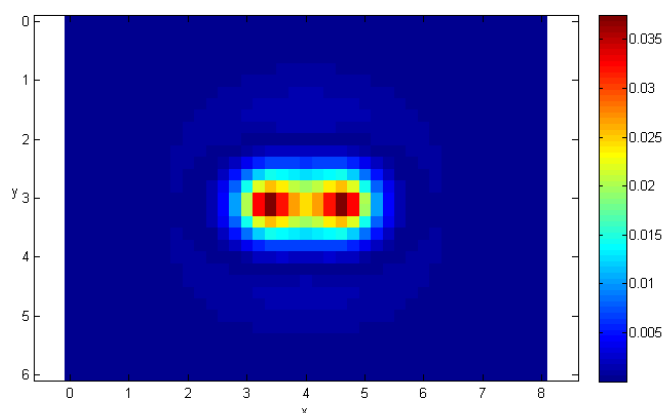
Iterace	Hartree	DFT
1	-1,7773	-2,1521
2	-1,7905	-2,0684
3	-1,7930	-2,0289
4	-1,7936	-2,0115
5	-1,7938	-2,0039
6	-1,7938	-2,0007
7	-1,7938	-1,9993
8	-1,7938	-1,9986
9	-1,7938	-1,9984
10	-1,7938	-1,9982

Tabulka 7: Srovnání konvergence energie u Hartreeho metody a DFT při výpočtu elektronové energie molekuly vodíku



Obrázek 17: Srovnání konvergence energie u Hartreeho metody a DFT při výpočtu elektronové energie molekuly vodíku

Obdobně jako u atomu helia konvergence Hartreeho metody byla rychlejší co do počtu iterací. Nicméně výpočet pomocí Hartreeho aproximace trvá déle, protože v každé iteraci musí být sestaveny dvě matice Hartreeho potenciálu a výpočet energie je rovněž náročnější. I zde je DFT aproximace blíže skutečné hodnotě, než Hartreeho aproximace. Na následujícím obrázku opět vidíme rozdíl mezi hustotami vypočtených pomocí DFT a Hartreeho aproximací. Vyobrazen je horizontální řez molekulou.

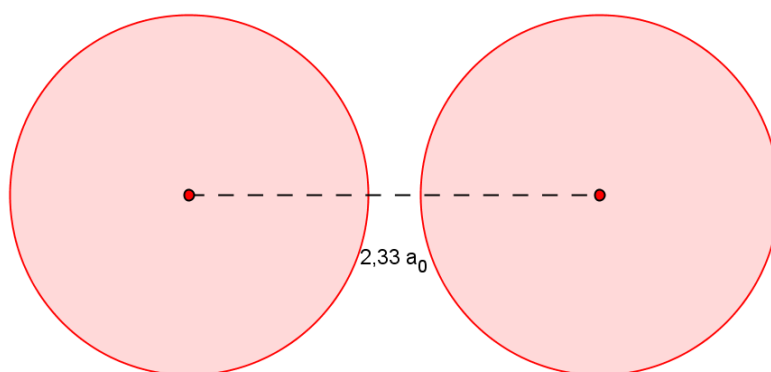


Obrázek 18: Absolutní hodnota rozdílu hustot v horizontálním řezu

Maximální odchylka hustot je asi o řád nižší než maximální hodnota hustoty. Další obrázky výsledných elektronových hustot jsou uvedeny v příloze E.

6.2.3 Molekula kyslíku

Molekula kyslíku se skládá ze dvou atomů kyslíku. Částicový systém tvoří dvě atomová jádra s protonovými čísly $Z_1 = Z_2 = 8$ a šestnáct elektronů. Vzdálenost mezi atomovými jádry je $2,33 a_0$. Soustava je znázorněna na následujícím obrázku.

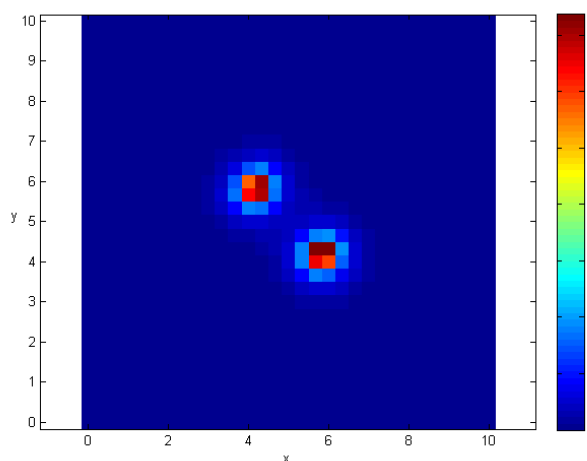


Obrázek 19: Molekula kyslíku

Nyní přistoupíme k numerickému výpočtu elektronické struktury molekuly. K výpočtu využijeme pouze metodu DFT, poněvadž kyslík obsahuje elektrony na vyšších ener-

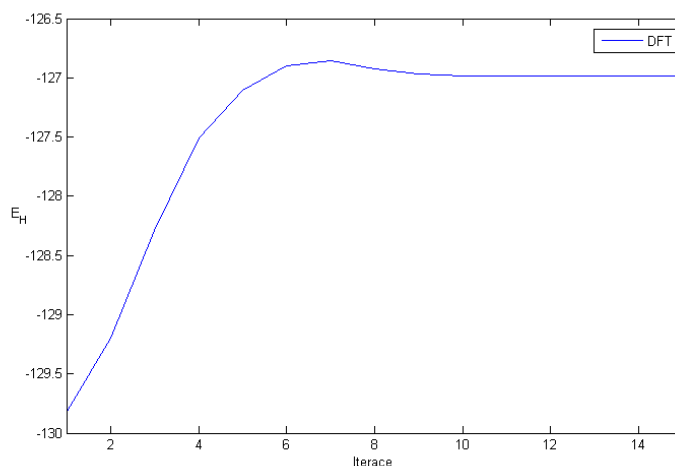
getických hladinách. Hartreeho metoda nejenže nerespektuje Pauliho vylučovací princip, ale navíc by výpočet trval výrazně delší dobu. Jako výpočetní oblast zvolme kvádr o stranách $10 \times 10 \times 5$ s hranami rovnoběžnými se souřadnými osami a jedním vrcholem v počátku. Souřadnice nukleonů jsou $[4, 176; 5, 824; 2, 5]$ a $[5, 824; 4, 176; 2, 5]$ (molekula je nyní umístěna uhlopříčně vůči podstavě dané osami x a y). Krok diskretizace je roven 0,333, takže oblast bude pokryta $31 \times 31 \times 16 = 15376$ uzly. Výpočet ukončíme po 15 SCF iteracích.

6.2.3.1 DFT Koeficient vlivu předchozí iterace je roven $\alpha = 0,5$ a aproximace korelačního potenciálu násobkem výměnného potenciálu. Výsledná hodnota energie je rovna $E = -126,9836 E_H$. Na obrázku 20 je znázorněna elektronová hustota v horizontálním řezu procházejícím molekulou, přičemž podélná osa molekuly leží v rovině řezu.



Obrázek 20: Hartreeho aproximace elektronové hustoty molekuly kyslíku

Na obrázku vidíme, že vazbu mezi atomy tvoří pouze několik elektronů (ve skutečnosti 4). Zbývající elektrony se koncentrují v blízkém okolí nukleonů. Vazba mezi atomy je delší než u molekuly vodíku (výrazně těžší nukleony se více odpuzují). V souvislosti s tím můžeme pozorovat, narozdíl od molekuly vodíku, jisté "zúžení" v elektronové hustotě uprostřed mezi atomovými jádry. Průběh konvergence energie je zobrazen na následujícím obrázku.



Obrázek 21: Graf konvergence energie základního stavu molekuly kyslíku

Na grafu konvergence energie si můžeme všimnout jistého zákmitu před dosažením stabilní hodnoty. To souvisí s volbou koeficientu α . Tuto problematiku si rozebereme u další molekuly. Další obrázky výsledné elektronové hustoty jsou uvedeny v příloze E.

6.2.3.2 Aproximace korelačního potenciálu Podívejme se, jak volba aproximace korelačního potenciálu ovlivňuje výslednou energii. Vstupy algoritmu jsou stejné jako v předchozím odstavci. V následující tabulce jsou uvedeny hodnoty vypočtené energie v závislosti na zvolené aproximaci.

Zvolená aproximace	Energie zákl. stavu
Násobek V_x	-126,9836
Wignerova aproximace	-121,9347
Hedinova-Lundqvistova aproximace	-122,2257
Ceperleyho-Alderova aproximace	-122,1953

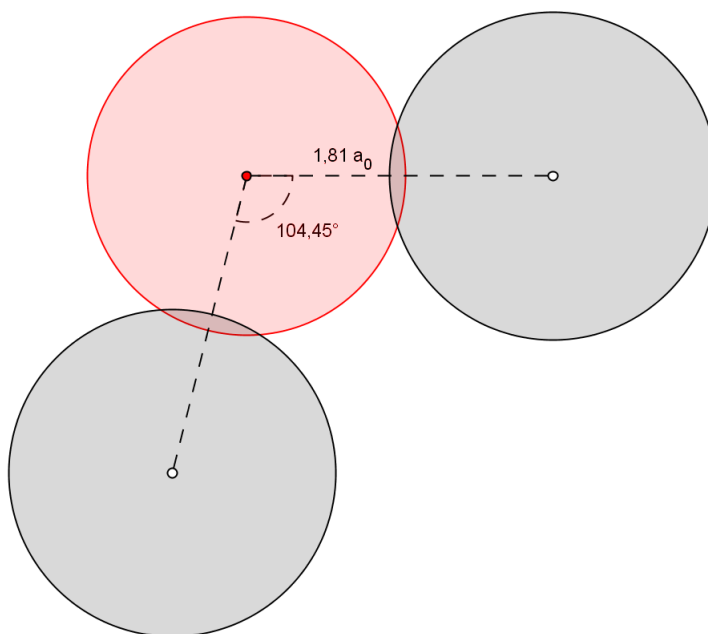
Tabulka 8: Hodnota vypočtené energie v závislosti na použité aproximaci V_c

Vidíme, že rozdíly mezi vypočtenými energiemi jsou v řádu jednotek procent. Nelze však určit, která aproximace je obecně nejlepší. Záležet zde může na geometrii molekuly a dalších faktorech.

6.2.4 Molekula vody

Molekula vody se skládá ze tří atomů. Na jeden atom kyslíku jsou zde navázány dva atomy vodíku. Částicový systém tvoří tři atomová jádra s protonovými čísly $Z_1 = Z_2 = 1$, $Z_3 = 8$ a deset elektronů. Vzdálenost mezi jádrem atomu kyslíku a atomu vodíku je

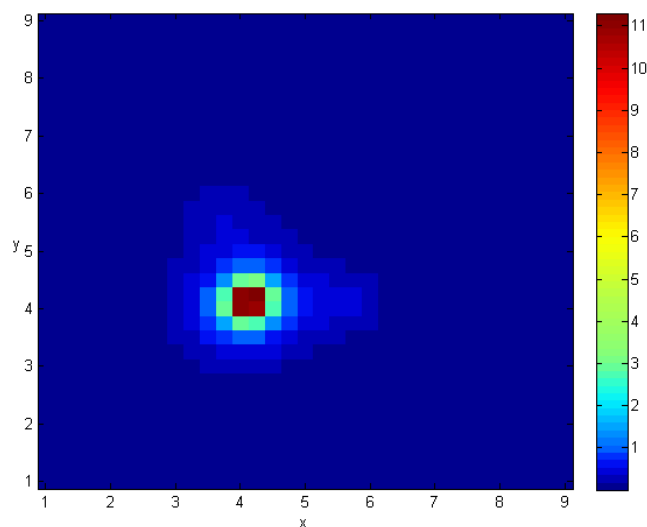
$1,81 a_0$. Úhel, který vazby kyslík-vodík svírají, je roven $\alpha = 104,45^\circ$. Soustava je znázorněna na následujícím obrázku.



Obrázek 22: Molekula vody

Nyní přistoupíme k numerickému výpočtu elektronické struktury molekuly. Ze stejných důvodů jako u molekuly kyslíku použijeme pouze DFT metodu. Jako výpočetní oblast zvolme kvádr o stranách $10 \times 10 \times 5$ s hranami rovnoběžnými se souřadnými osami a jedním vrcholem v počátku. Souřadnice nukleonů jsou $[4; 4; 2, 5]$ (kyslík), $[5, 81; 4; 2, 5]$ a $[3, 55; 5, 75; 2, 5]$ (atomy vodíku). Krok diskretizace je roven $0,25$, takže oblast bude pokryta $33 \times 33 \times 21 = 22869$ uzly. Výpočet ukončíme po 15 SCF iteracích.

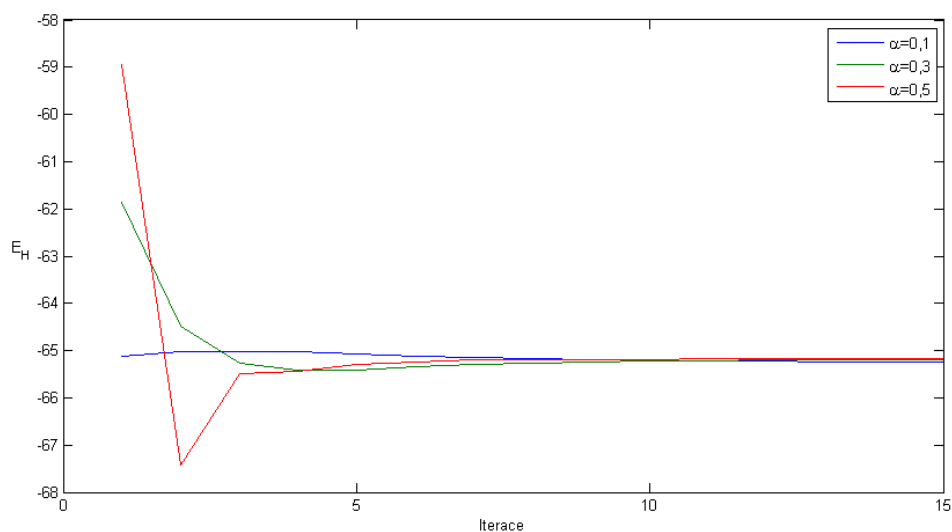
6.2.4.1 DFT Koeficient vlivu předchozí iterace je roven $\alpha = 0,5$ a aproximace korelačního potenciálu násobkem výměnného potenciálu. Výsledná hodnota energie je rovna $E = -65,1788 E_H$. Na obrázku 23 je znázorněna elektronová hustota v horizontálním řezu procházejícím molekulou (obě spojnice nukleonů kyslík-vodík leží v rovině řezu).



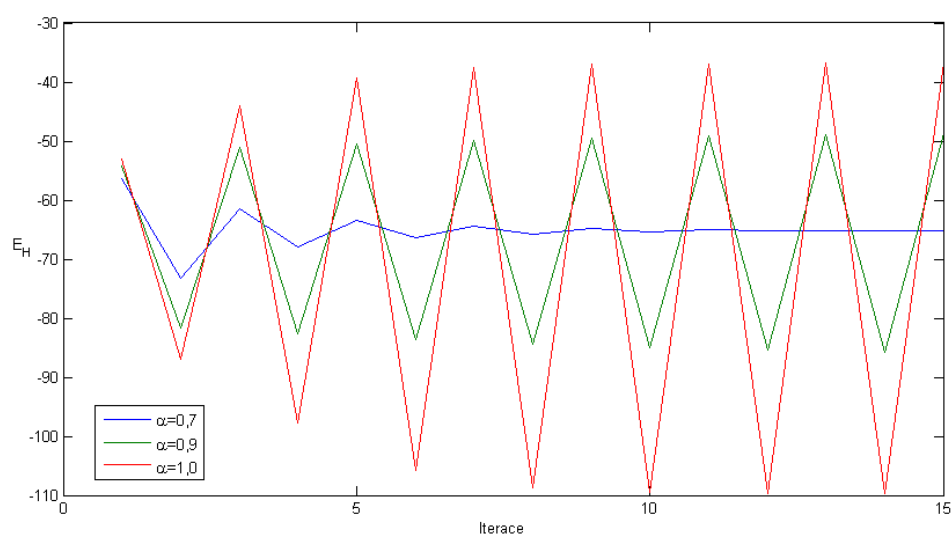
Obrázek 23: Hartreeho aproximace elektronové hustoty molekuly vody

Na obrázku hustoty opět dominují elektrony pevně vázané na atomové jádro kyslíku. Dohromady 4 elektrony se podílejí na kovalentních vazbách, což lze pozorovat jako "zakřivení" na grafu elektronové hustoty (pokud by atomy neinteragovaly, kopírovaly by vrstevnice hustoty povrchy koulí se středy v nukleonech). Další obrázky výsledné elektronové hustoty jsou uvedeny v příloze E.

6.2.4.2 Volba koeficientu vlivu předchozí iterace Právě při výpočtu elektronické struktury molekuly vody se objevily nežádoucí oscilace mezi více energetickými hodnotami a bylo nutné do výpočtu zahrnout koeficient α vlivu předchozí iterace. Následující grafy znázorňují průběh výpočtu energie v 15 iteracích SCF pro různé hodnoty α .



Obrázek 24: Konvergence energie základního stavu molekuly vody při $\alpha \in (0; 0,5)$



Obrázek 25: Konvergence energie základního stavu molekuly vody při $\alpha \in (0,5; 1)$

Z grafů je patrné, že s rostoucím koeficientem α klesá stabilita SCF algoritmu. Experiment ukázal, že pro hodnoty α menší nebo rovny přibližně 0,85 nakonec došlo ke konvergenci k požadované hodnotě energie (i když u krajních hodnot byla pomalejší). U vyšších hodnot algoritmus nekonvergoval vůbec. Problém je, že nelze jednoduše *a priori* určit, jaká je nejvhodnější hodnota koeficientu α . U různých částicových systémů se navíc může opti-

mální hodnota výrazně lišit. Vhodným řešením je spustit algoritmus s nějakou počáteční hodnotou α a pokud dojde k oscilacím energie, algoritmus se restartuje s nižší hodnotou.

7 Závěr

Hlavním cílem práce bylo seznámit se s metodami modelování elektronických struktur, charakterizovat je a provést jejich implementaci. V úvodu jsme se věnovali základním pojmům kvantové mechaniky a jednoduchým úlohám. Následoval popis aproximací vícečásticové Schrödingerovy rovnice. Poté byly vybrané metody implementovány v Matlabu a byly provedeny experimenty na testovacích příkladech. Jako příklad byly zvoleny jednoduché, ale reálné částicové systémy - atom helia, molekuly vodíku, kyslíku a vody. U těchto příkladů bylo možné ještě provádět výpočty na běžném stolním počítači při relativně dobré přesnosti. Spolu s implementací a testováním bylo zapotřebí vyřešit několik problémů s konvergencí či stabilitou algoritmů.

Prostor pro další práci v této oblasti je velmi široký. Zůstaneme-li u implementovaných metod, nabízí se u metody konečných diferencí například redukovat počet výpočetních uzlů tím, že se u uzlů dostatečně vzdálených od nukleonů předepíše nulová hodnota. Pro implementaci to znamená prakticky změnu při sestavování matice laplaceanu. Dalším způsobem, jak lze řešit Kohnovu-Shamovu rovnici je Galerkinova metoda s vhodnou volbou báze. Může se jednat o bázi jednočásticových orbitalů nebo rovinných vln. Alternativou může být báze metody konečných prvků, kde by mohlo jít vhodně adaptovat síť výpočetních uzlů. U DFT výpočtů jsme použili prakticky základní aproximaci korelačního potenciálu LDA. K dalšímu zpřesnění by vedlo použití důmyslnějších aproximací (LSDA, GGA a dalších). Pro větší částicové systémy je nezbytné algoritmy dále zefektivňovat. Paralelizace kódu je prakticky nutná. K velkému zrychlení a snížení paměťových nároků vedou i tzv. pseudopotenciály (viz [4]), kdy se prakticky počítá jen s valenčními elektrony. Zbylé elektrony jsou vázány na nukleony a vytvářejí určitý potenciál pro elektrony valenční.

Vedle SCF přístupu, který byl v práci použit, lze problémy formulovat také jako optimalizační úlohy, kdy není přímo řešen problém vlastních čísel, ale řeší se úloha nalezení funkce, která minimalizuje funkcionál energie.

V práci nebyla implementována Hartreeho-Fockova aproximace, jelikož je sestavování matic Roothaanových rovnic výpočetně náročné. Do metody lze však zahrnout tenzorové aproximace, které algoritmus značně zefektivní (viz [5]) a mohly by být rovněž námětem pro další práci.

Martin Mrovec

8 Reference

- [1] SAAD, Yousef. *Numerical methods for large eigenvalue problems*. Rev. ed. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, c2011, xvi, 276 p. ISBN 978-161-1970-722.
- [2] SKÁLA, Lubomír. *Úvod do kvantové mechaniky*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2011, 297 s. ISBN 978-80-246-2022-0.
- [3] MROVEC, Martin. *Řešení problémů vlastních čísel s aplikacemi v molekulové dynamice*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce na Fakultě elektrotechniky a informatiky VŠB-TU Ostrava. Vedoucí práce prof. RNDr. Zdeněk Dostál, DSc.
- [4] SAAD, Yousef, James R. CHELIKOWSKY a Suzanne M. SHONTZ. Numerical Methods for Electronic Structure Calculations of Materials. *SIAM Review* [online]. 2010, vol. 52, issue 1, s. 3-54 [cit. 2015-04-15]. DOI: 10.1137/060651653. Dostupné z: <http://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/060651653>
- [5] KHOROMSKIJ, B. N., V. KHOROMSKAIA a H.-J. FLAD. Numerical Solution of the Hartree–Fock Equation in Multilevel Tensor-Structured Format. *SIAM Journal on Scientific Computing* [online]. 2011, vol. 33, issue 1, s. 45-65 [cit. 2015-04-15]. DOI: 10.1137/090777372. Dostupné z: <http://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/090777372>
- [6] HOHENBERG, P. a W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* [online]. 1964, vol. 136, 3B, B864-B871 [cit. 2015-04-14]. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [7] MARTIN, Richard M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. 1st pbk. ed. with corrections. New York: Cambridge University Press, 2008, xxii, 624 p. ISBN 978-052-1534-406.
- [8] MACLAREN, J.M., D.P. CLOUGHERTY, M.E. MCHENRY a M.M. DONOVAN. Parameterised local spin density exchange-correlation energies and potentials for electronic structure calculations I. Zero temperature formalism. *Computer Physics Communications*. 1991, vol. 66, 2-3, s. 383-391. DOI: 10.1016/0010-4655(91)90084-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001046559190084X>
- [9] SLATER, J. C. Atomic Shielding Constants. *Physical Review*. 1930, vol. 36, issue 1, s. 57-64. DOI: 10.1103/PhysRev.36.57. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.57>
- [10] BOYS, S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1950-02-22, vol. 200, issue 1063, s. 542-554. DOI: 10.1098/rspa.1950.0036. Dostupné z: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1950.0036>

-
- [11] PERDEW, John P., J. A. CHEVARY, S. H. VOSKO, Koblar A. JACKSON, Mark R. PEDERSON, D. J. SINGH a Carlos FIOLEHAIS. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*. 1992, vol. 46, issue 11, s. 6671-6687. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.6671. Dostupné z: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>
- [12] GRIFFITHS, David J. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2nd ed. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 2005, ix, 468 s. ISBN 01-311-1892-7.
- [13] KOLOS, W. Improved Theoretical Ground-State Energy of the Hydrogen Molecule. *The Journal of Chemical Physics*. 1968, vol. 49, issue 1, s. 404-. DOI: 10.1063/1.1669836. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/49/1/10.1063/1.1669836>

A Odvození koeficientů metody konečných diferencí vyšších řádů

V této příloze si ukážeme jeden z principů odvození koeficientů jednorozměrné metody konečných diferencí vyšších řádů pro aproximaci druhé derivace funkce. Konkrétně odvodíme koeficienty metody čtvrtého řádu, u vyšších řádů by se postupovalo analogicky. U metody čtvrtého řádu vyjádříme aproximaci druhé derivace funkce u v bodě x pomocí jejích hodnot ve čtyřech nejbližších diskretizačních uzlech, tj. v bodech $x - 2h, x - h, x + h, x + 2h$. V těchto bodech si aproximujeme funkci Taylorovým rozvojem do čtvrté derivace a převedeme první člen rozvoje na levou stranu:

$$u(x + h) - u(x) \approx h \frac{du(x)}{dx} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2u(x)}{dx^2} + \frac{h^3}{6} \frac{d^3u(x)}{dx^3} + \frac{h^4}{24} \frac{d^4u(x)}{dx^4}, \quad (\text{A.1})$$

$$u(x - h) - u(x) \approx -h \frac{du(x)}{dx} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2u(x)}{dx^2} - \frac{h^3}{6} \frac{d^3u(x)}{dx^3} + \frac{h^4}{24} \frac{d^4u(x)}{dx^4}, \quad (\text{A.2})$$

$$u(x + 2h) - u(x) \approx 2h \frac{du(x)}{dx} + 2h^2 \frac{d^2u(x)}{dx^2} + \frac{4h^3}{3} \frac{d^3u(x)}{dx^3} + \frac{2h^4}{3} \frac{d^4u(x)}{dx^4}, \quad (\text{A.3})$$

$$u(x - 2h) - u(x) \approx -2h \frac{du(x)}{dx} + 2h^2 \frac{d^2u(x)}{dx^2} - \frac{4h^3}{3} \frac{d^3u(x)}{dx^3} + \frac{2h^4}{3} \frac{d^4u(x)}{dx^4}. \quad (\text{A.4})$$

Tyto rovnice přenásobíme po řadě neznámými koeficienty A, B, C, D . Hodnoty těchto koeficientů požadujeme takové, aby po sečtení rovnic zůstala na pravé straně pouze druhá derivace u (na levé straně pak dostaneme její aproximaci). Aplikací tohoto požadavku na jednotlivé derivace dostaneme soustavu rovnic

$$Ah - Bh + C \cdot 2h - D \cdot 2h = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$A \frac{h^2}{2} + B \frac{h^2}{2} + C \cdot 2h^2 + D \cdot 2h^2 = 1 \quad (\text{A.6})$$

$$A \frac{h^3}{6} - B \frac{h^3}{6} + C \frac{4}{3}h^3 - D \frac{4}{3}h^3 = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$A \frac{h^4}{24} + B \frac{h^4}{24} + C \frac{2}{3}h^4 - D \frac{2}{3}h^4 = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$(\text{A.9})$$

Soustavu můžeme po úpravě zapsat maticově

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 & 2 & -2 \\ 1 & 1 & 4 & 4 \\ 1 & -1 & 8 & -8 \\ 1 & 1 & 16 & 16 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2}{h^2} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

Vyřešením této soustavy dostaneme koeficienty

$$A = B = \frac{4}{3h^2}, \quad C = D = -\frac{1}{12h^2},$$

což odpovídá koeficientům uvedeným v tabulce 4 (v tabulce jsou uvedeny bez diskretizačního kroku). Koeficient u členu $u(x)$ získáme jako opačné číslo k součtu koeficientů A, B, C, D .

B Zdrojové kódy

Zdrojové kódy v Matlabu se nacházejí na příloženém CD. Popíšme si zde jednotlivé naimplementované funkce:

- $[E, \text{energyPlot}, \text{electronicChargeDensity}, \text{electronWaveFunctions}] = \text{DFTFDM}(\text{area}, h, \text{nucleiPositions}, \text{nrOfElectronsPerNucleus}, \alpha, \text{correlationType}, \text{FDMOrder}, \text{nrOfIterations})$ - vypočte energii základního stavu a elektronovou hustotu příslušného systému částic pomocí DFT s diskretizací metodou konečných diferencí. Vstupní proměnné:
 - *area* - rozsah oblasti Ω (např. $[0, 10; 0, 10; 0, 5]$ je kvádr o rozměrech $10 \times 10 \times 10$ s vrcholem v počátku),
 - *h* - diskretizační krok,
 - *nucleiPositions* - pozice nukleonů (např. $[5.2, 4.2875, 2.51; 5.2, 5.7125, 2.51]$ udává 3D souřadnice dvou nukleonů),
 - *nrOfElectronsPerNucleus* - počet elektronů v jednotlivých atomech, odpovídá protonovým číslům nukleonů (např. $[1; 1]$),
 - *alpha* - koeficient vlivu předchozí iterace,
 - *correlationType* - typ aproximace korelačního potenciálu (přípustné hodnoty jsou 'xa', 'w', 'hl', 'ca'),
 - *FDMOrder* - řád konečných diferencí,
 - *nrOfIterations* - požadovaný počet iterací SCF.

Výstup:

- *E* - Kohnova-Shamova energie základního stavu,
- *energyPlot* - vektor energií vypočtených v jednotlivých iteracích,
- *electronicChargeDensity* - výsledná elektronová hustota,
- *electronWaveFunctions* - výsledné jednočásticové orbitály.
- $[E, \text{energyPlot}, \text{electronicChargeDensity}, \text{electronWaveFunctions}] = \text{HartreeApproximationFDM}(\text{area}, h, \text{nucleiPositions}, \text{nrOfElectronsPerNucleus}, \text{FDMOrder}, \text{nrOfIterations})$ - vypočte energii základního stavu a elektronovou hustotu příslušného systému částic pomocí Hartreeho aproximace s diskretizací metodou konečných diferencí. Vstupní proměnné:
 - *area* - rozsah oblasti Ω (např. $[0, 10; 0, 10; 0, 5]$ je kvádr o rozměrech $10 \times 10 \times 10$ s vrcholem v počátku),
 - *h* - diskretizační krok,
 - *nucleiPositions* - pozice nukleonů (např. $[5.2, 4.2875, 2.51; 5.2, 5.7125, 2.51]$ udává 3D souřadnice dvou nukleonů),

- *nrOfElectronsPerNucleus* - počet elektronů v jednotlivých atomech, odpovídá protonovým číslům nukleonů (např. [1; 1]),
- *FDMOrder* - řád konečných diferencí,
- *nrOfIterations* - požadovaný počet iterací SCF.

Výstup:

- *E* - Hartreeho energie základního stavu
 - *energyPlot* - vektor energií vypočtených v jednotlivých iteracích,
 - *electronicChargeDensity* - výsledná elektronová hustota,
 - *electronWaveFunctions* - výsledné jednočásticové orbitály.
- *[electronicChargeDensity, electronWaveFunctions] = InitialElectronicStructure(nucleiPositions, nrOfElectronsPerNucleus, area, h)* - vygeneruje počáteční aproximaci elektronové hustoty a jednočásticových orbitalů na základě elektronového obalu atomu vodíku. Vstupy:
 - *nucleiPositions* - pozice nukleonů (např. [5.2, 4.2875, 2.51; 5.2, 5.7125, 2.51] udává 3D souřadnice dvou nukleonů),
 - *nrOfElectronsPerNucleus* - počet elektronů v jednotlivých atomech, odpovídá protonovým číslům nukleonů (např. [1; 1]),
 - *area* - rozsah oblasti Ω (např. [0, 10; 0, 10; 0, 5] je kvádr o rozměrech $10 \times 10 \times 10$ s vrcholem v počátku),
 - *h* - diskretizační krok.

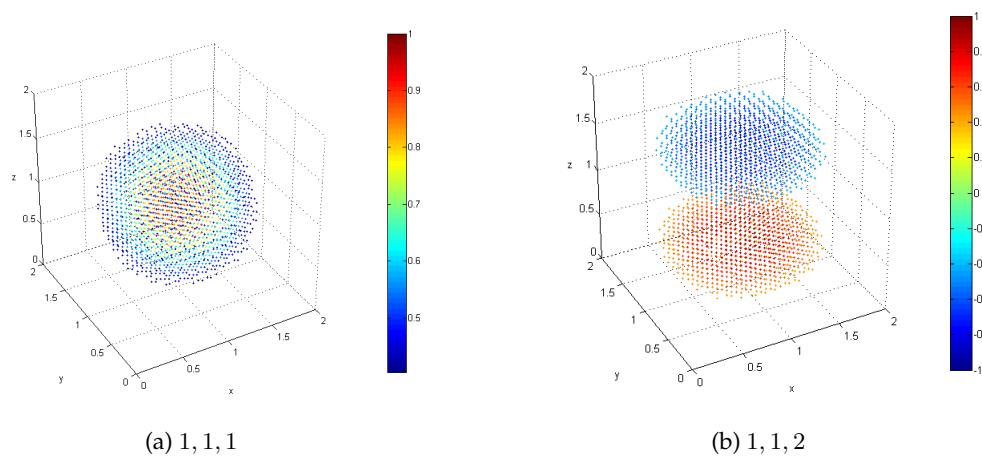
Výstup:

- *electronicChargeDensity* - diskretizovaná elektronová hustota,
 - *electronWaveFunctions* - diskretizované orbitály.
- *[waveFunction] = orbital(Z, n, l, m, center)* - Vráť vlnovou funkci tří prostorových proměnných vodíku podobného atomu. Vstupy:
 - *Z* - protonové číslo,
 - *n* - hlavní kvantové číslo,
 - *l* - vedlejší kvantové číslo,
 - *m* - magnetické kvantové číslo,
 - *center* - vektor udávající střed atomu.
 - *[M] = finiteDifferenceLaplaceMatrix(dim, lengths, steps, order)* - sestaví matici metody konečných diferencí daného řádu. Vstupy:
 - *dim* - počet dimenzí úlohy,

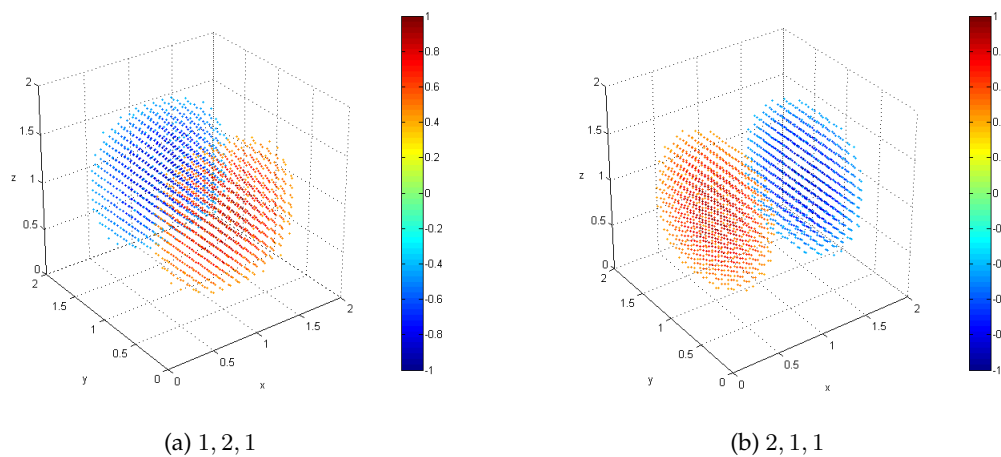
-
- *lengths* - řádkový vektor rozměrů oblasti,
 - *steps* - diskretizační kroky v jednotlivých dimenzích,
 - *order* - řád konečných diferencí.
- *[Vn] = coulombPotentialMatrix(dimmm, dimVectors, nucleiPositions, nrOfElectronsPerNucleus)* - sestaví diagonální matici potenciálu V_{en} . Vstup:
 - *dimmm* - počet dimenzí úlohy,
 - *dimVectors* - pole buněk, kdy každá buňka obsahuje vektor s body diskretizace v dané dimenzi (např. $\{x', y', z'\}$),
 - *nucleiPositions* - pozice nukleonů (např. $[5.2, 4.2875, 2.51; 5.2, 5.7125, 2.51]$ udává 3D souřadnice dvou nukleonů),
 - *nrOfElectronsPerNucleus* - počet elektronů v jednotlivých atomech, odpovídá protonovým číslům nukleonů (např. $[1; 1]$).
 - *[Vh] = hartreePotentialMatrix(dimmm, dimVectors, electronicChargeDensity, integrationElement)* - sestaví diagonální matici Hartreeho potenciálu V_H . Vstup:
 - *dimmm* - počet dimenzí úlohy,
 - *dimVectors* - pole buněk, kdy každá buňka obsahuje vektor s body diskretizace v dané dimenzi (např. $\{x', y', z'\}$),
 - *electronicChargeDensity* - diskretizovaná elektronová hustota uložená v n -rozm. poli, kde $n = \text{dimmm}$,
 - *integrationElement* - velikost elementu integrace (např. h^n při ekvidistantním dělení).
 - *[Vxc] = exchangeCorrelationPotentialMatrix(dimmm, dimVectors, electronicChargeDensity, correlationType)*
 - *dimmm* - počet dimenzí úlohy,
 - *dimVectors* - pole buněk, kdy každá buňka obsahuje vektor s body diskretizace v dané dimenzi (např. $\{x', y', z'\}$),
 - *electronicChargeDensity* - diskretizovaná elektronová hustota uložená v n -rozm. poli, kde $n = \text{dimmm}$,
 - *correlationType* - typ aproximace korelačního potenciálu.
 - *exchangePotentialFunction()* - vrátí funkci výměnného potenciálu UEG závislou na hustotě,
 - *correlationPotentialFunction(type)* - vrátí funkci korelačního potenciálu UEG závislou na hustotě. Vstupem je typ aproximace korelačního potenciálu.

C Vlnové funkce 3D potenciálové jámy

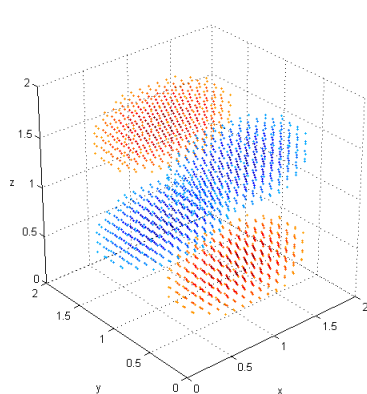
V této příloze jsou zobrazeny grafy analyticky vypočtených vlnových funkcí 3D potenciálové jámy - kapitola 3.2.1.



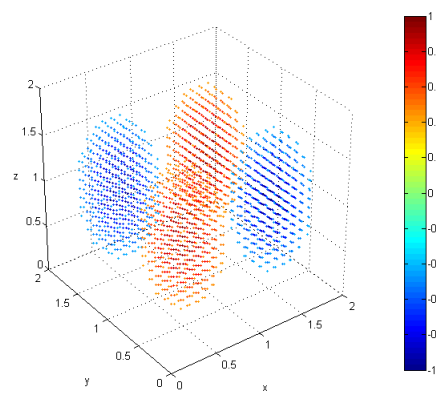
Obrázek 26: Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 1, 1 a 1, 1, 2



Obrázek 27: Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 2, 1 a 2, 1, 1

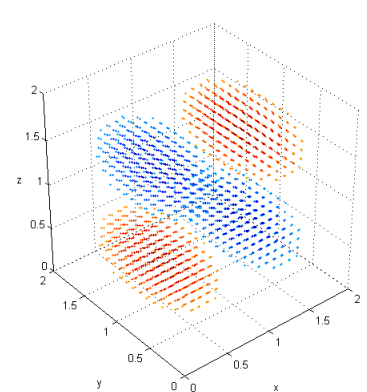


(a) 1, 2, 2

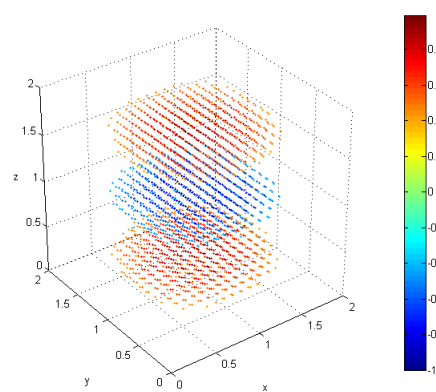


(b) 2, 2, 1

Obrázek 28: Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 2, 2 a 2, 2, 1

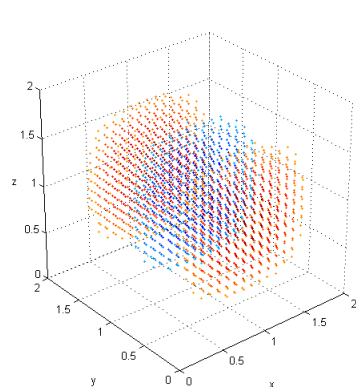


(a) 2, 1, 2

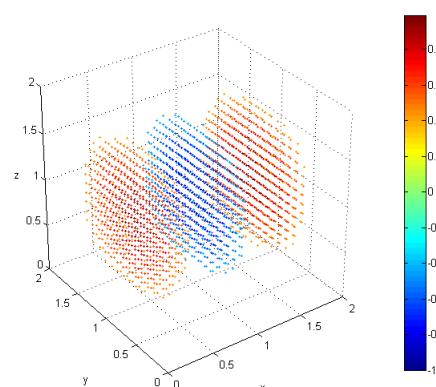


(b) 1, 1, 3

Obrázek 29: Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 2, 1, 2 a 1, 1, 3

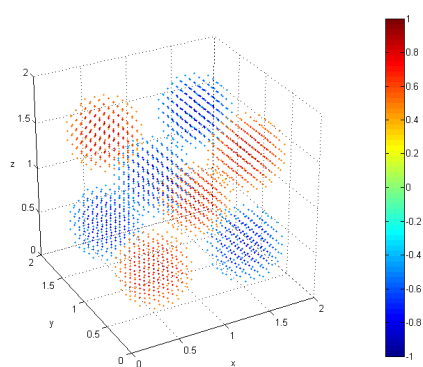


(a) 1, 3, 1

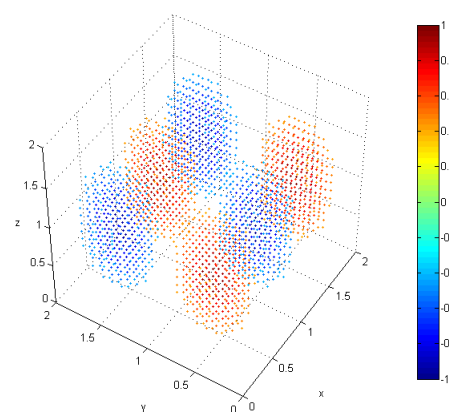


(b) 3, 1, 1

Obrázek 30: Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 1, 3, 1 a 3, 1, 1



(a) 2, 2, 2

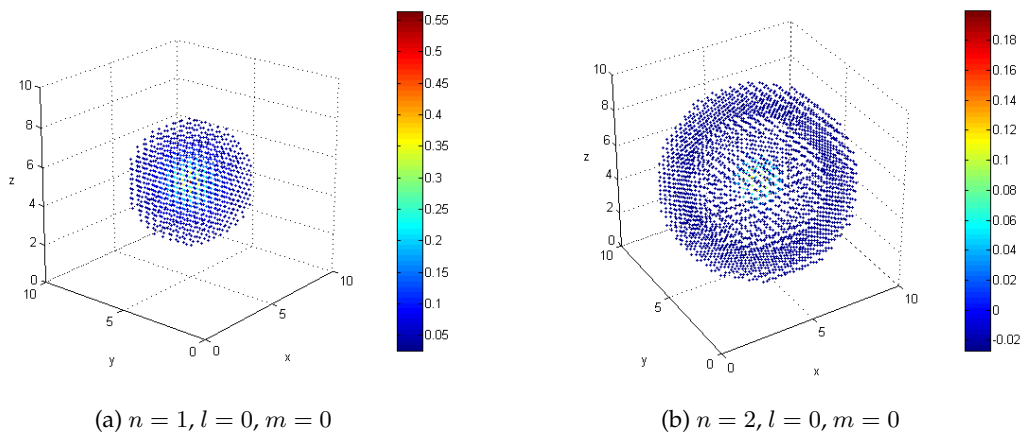


(b) 3, 2, 1

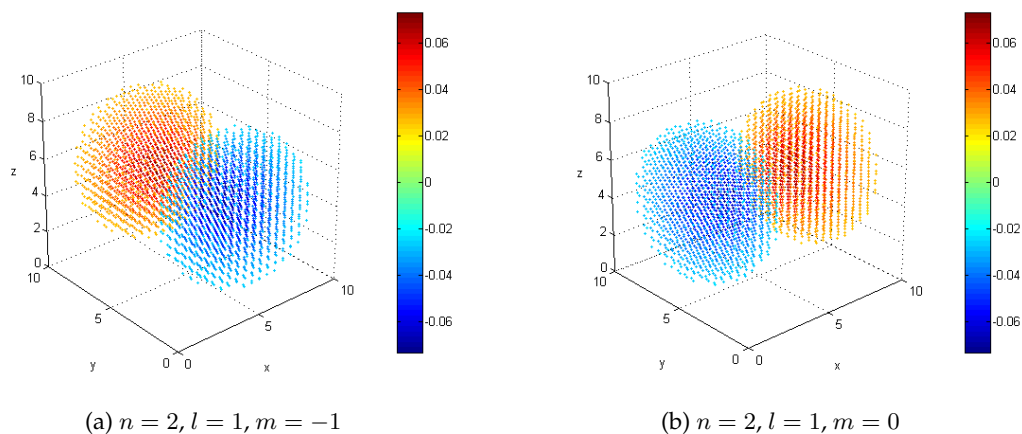
Obrázek 31: Vlnová funkce energetické hladiny s kvantovými čísly 2, 2, 2 a 3, 2, 1

D Orbitály atomu vodíku

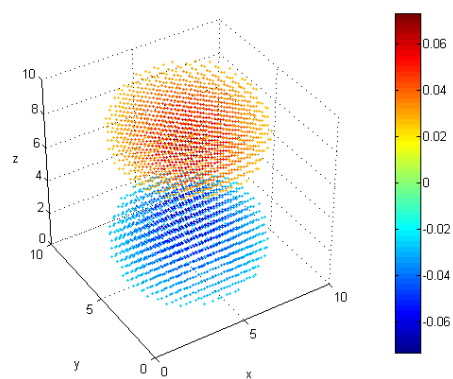
V této příloze si uvedeme grafy vybraných orbitalů atomu vodíku na různých energetických hladinách. Varianty těchto funkcí se používají jako počáteční aproximace u DFT či Hartreeho metody při aplikování SCF přístupu. Lze si povšimnout určité podobnosti s řešenými 3D potenciálové jámy.



Obrázek 32: Orbitály atomu vodíku



Obrázek 33: Orbitály atomu vodíku

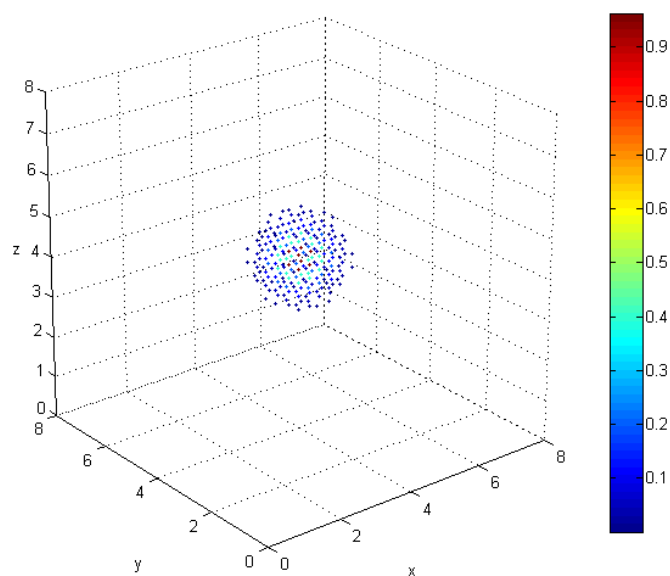


(a) $n = 2, l = 1, m = 1$

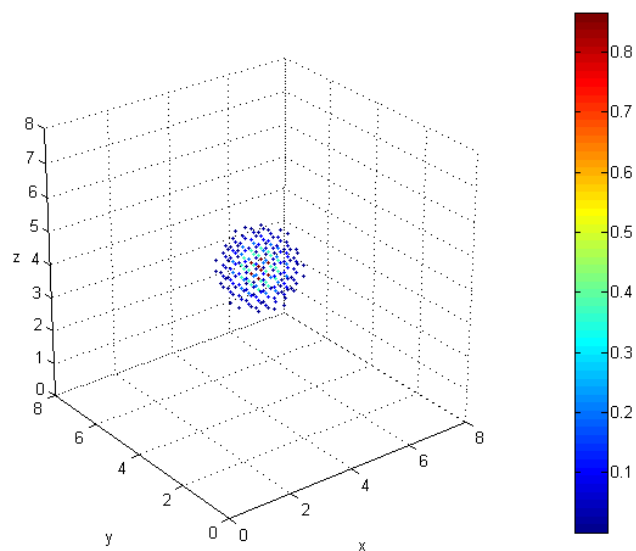
Obrázek 34: Orbitály atomu vodíku

E Elektronové hustoty a orbitály Hartreeho aproximace a DFT

E.1 Atom helia

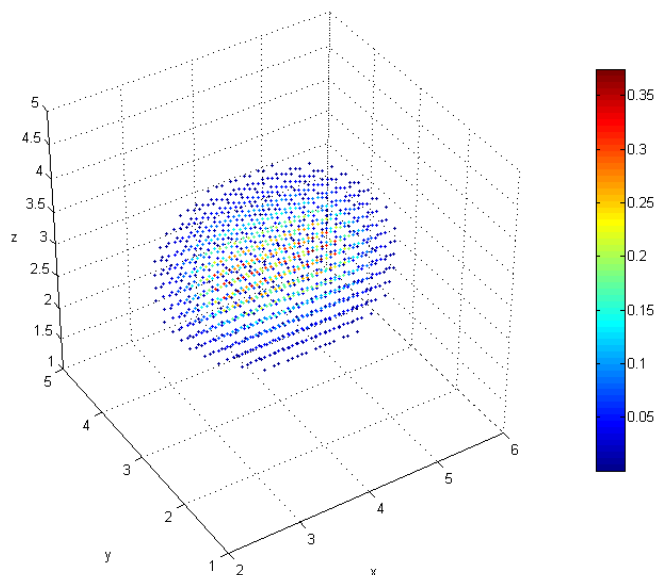


Obrázek 35: Elektronová hustota atomu helia vypočtená pomocí DFT

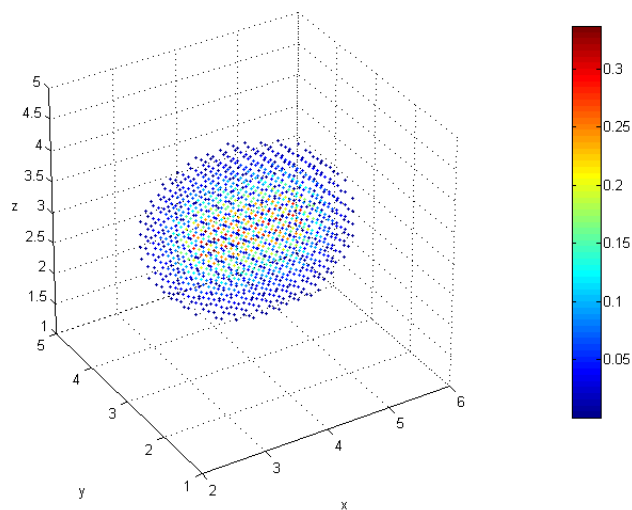


Obrázek 36: Elektronová hustota atomu helia vypočtená pomocí Hartreeho aproximace

E.2 Molekula vodíku

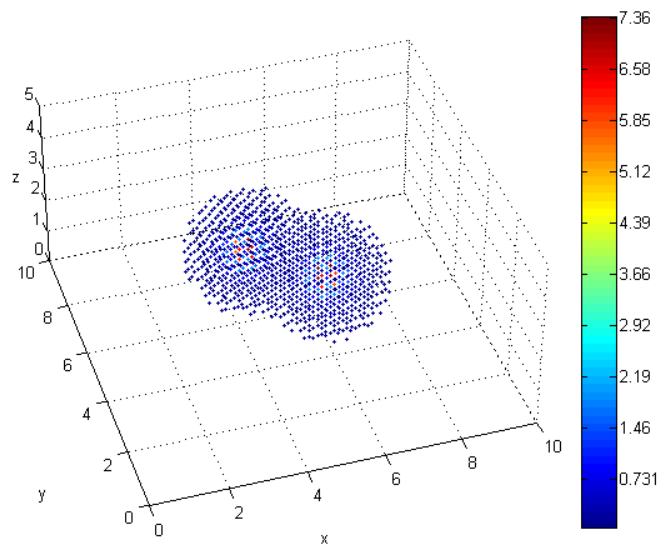


Obrázek 37: Elektronová hustota molekuly vodíku vypočtená pomocí DFT



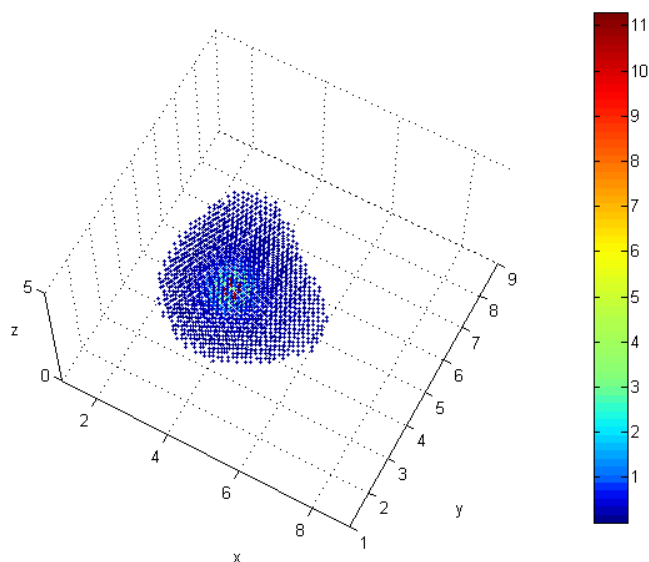
Obrázek 38: Elektronová hustota molekuly vodíku vypočtená pomocí Hartreeho aproximace

E.3 Molekula kyslíku



Obrázek 39: Elektronová hustota molekuly kyslíku vypočtená pomocí DFT

E.4 Molekula vody



Obrázek 40: Elektronová hustota molekuly vody vypočtená pomocí DFT